



**Universidad**  
Zaragoza



# **Determinación de lantánidos mediante espectroscopía de descomposición inducida por láser**



Autor

**Raquel Mur Sánchez**

Director

**Jesús Anzano Lacarte**

**Trabajo Fin de Grado**

Departamento de Química analítica, Laboratorio láser

Universidad de Zaragoza, 2016





Departamento de  
Química Analítica  
Universidad Zaragoza

Jesús Manuel Anzano Lacarte, Profesor Titular del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza,

### **CERTIFICA**

Que el presente trabajo titulado **DETERMINACIÓN DE LANTÁNIDOS EN FÓSILES MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE DESCOMPOSICIÓN INDUCIDA POR LÁSER** ha sido realizado por **Dña. RAQUEL MUR SÁNCHEZ** en el Laboratorio Láser del Departamento de Química Analítica bajo mi dirección y la colaboración de D. Daniel Paulés Ferrer reuniendo a nuestro juicio los requisitos para ser presentado como Trabajo Fin de Grado, por lo que autorizamos su presentación.

Zaragoza, 12 de julio de 2011

**Laboratorio Láser**  
UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Dr. Jesús Anzano Lacarte



Este trabajo ha sido financiado por el Gobierno de Aragón y el Fondo Social Europeo de la Unión Europea (E75)





## **ÍNDICE**

### **Resumen/Abstract**

#### **1 Introducción**

1.1 El Láser	1
1.2 Espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS)	4
1.2.1 Fundamentos	4
1.2.2 Instrumentación	6
1.2.3 Aplicaciones	6
1.3 Análisis de fósiles	7
1.4 Objetivos	9

#### **2 Experimental**

2.1 Instrumentación	10
2.1.1 Sistema $\mu$ -LIBS	10
2.1.2 Sistema LIBS-Echelle	11
2.2 Reactivos	12
2.3 Muestras	12
2.4 Procedimiento	15
2.4.1 Preparación de patrones y muestras	15
2.4.2 Identificación de líneas espectrales	15
2.4.3 Optimización de los sistemas	16
2.4.4 Curvas de calibrado	16
2.4.5 Comparación Ar	16
2.4.6 Interferencias espectrales	17

## *Índice*

### **3 Resultados y discusión**

3.1 Identificación líneas espectrales	18
3.2 Optimización de los sistemas	18
3.3 Curvas de calibrado	19
3.4 Comparación Ar	20
3.5 Interferencias espectrales	20
3.4 Análisis de fósiles	22

<b>4 Conclusiones</b>	24
-----------------------	----

<b>Referencias</b>	25
--------------------	----

### **Anexos**



## Resumen

En este trabajo se ha desarrollado la técnica LIBS (espectrometría de plasmas inducidos por láser) para el estudio de lantánidos. Esta técnica consiste en hacer incidir un haz láser sobre la superficie de una muestra, vaporizando un pequeño volumen de ella y produciendo la atomización y excitación de los componentes de la misma. Esto genera un plasma cuya luz emitida –que contiene la información analítica- es recogida por un cable de fibra óptica y llevada hasta el sistema espectrómetro/detector donde será analíticamente resuelta.

Se han utilizado dos equipos diferentes para su posterior comparación, cuya principal diferencia radica en el sistema de detección; un sistema más sencillo que consta de una CCD y un sistema con mayor poder de resolución, Echelle-ICCD.

El interés del análisis de lantánidos –también conocidos como tierras raras- viene dado por su presencia como elemento traza y su fraccionamiento en los minerales, que a su vez depende del radio iónico de dichos elementos. Esto hace que exista un perfil de distribución distinto en espacio y tiempo, capaz de indicar el origen geológico de la muestra, que en este trabajo son muestras fósiles.

Para realizar dicho análisis aplicado a los fósiles se hizo un estudio previo de 5 lantánidos (Eu, La, Nd, Sm, Tb) para obtener sus espectros y poder identificar sus líneas de emisión más intensas. A su vez y debido a la complejidad de las muestras, también se estudió la interferencia de elementos mayoritarios como Ca, Fe y Mg.

Finalmente se logró la detección de alguno de estos lantánidos en las muestras proporcionadas con el sistema Echelle-ICCD. A su vez, se realizó una calibración de Eu para corroborar la relación intensidad de señal/concentración con ambos equipos.

## Abstract

Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) has been developed for the detection of Rare Earth Elements (REE). This analytical technique consists on the generation and focalization of a laser beam over the surface of the sample. This process evaporates a small volume of the sample and produces the atomization and excitation of the components. The generated light, which has the compositional information, is analytical solved by spectrometer/detector system.

Two different set-up have been used:  $\mu$ -LIBS with CCD detector and LIBS-Echelle with ICCD detector and their differences have been also studied.

The interest of REE for geological samples is based on the profile of distribution (time/space), which may provide information about, for example, the origin of the sample. In this work, a preliminary study of Eu, La, Nd, Sm and Tb has been performed to identify the most intense emission signals in a LIBS spectrum.

The studied samples provided complex spectra, in which major components may present problems in order to REE detection. Taking everything into account, Ca, Mg and Fe interferences have been demonstrated and REE emission lines with no interferences have been detected.

Finally, the detection of some REE in some of the fossils have been achieved with LIBS-Echelle. In addition, several calibration curves of Eu have been constructed to check the emission intensity/concentration relation.

# 1 Introducción

## 1.1 El láser

El láser, "*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*", se define como un dispositivo de amplificación de luz por emisión estimulada de la radiación. Sus orígenes se remontan a principios del siglo XX cuando Einstein y, posteriormente, R. Landenburg desarrollaron las teorías sobre el fenómeno de emisión espontánea e inducida de la radiación. No fue sin embargo hasta mediados del siglo cuando Charles Townes se basó en dichos fundamentos para construir el primer máser (1954), dispositivo que funcionaba con los mismos principios básicos que el láser pero con un haz coherente de microondas. El primer láser en funcionamiento empleaba un cristal de rubí y fue construido por T. Maiman en 1960.<sup>1</sup>

El láser se basa en los fenómenos que ocurren cuando la radiación electromagnética interactúa con un material dado:

*Emisión espontánea*, se produce cuando un átomo, molécula o núcleo en estado excitado pasa a un estado de energía más bajo de forma espontánea. Al hacerlo libera una energía igual a la diferencia energética entre los dos niveles. Esta energía se emite en forma de fotón

*Emisión estimulada*, se produce cuando un átomo en estado excitado pasa a un nivel energético inferior al recibir el estímulo externo de un fotón, liberando en el proceso otro fotón de las mismas características que el incidente.

*Absorción estimulada*, consistente en la excitación de un átomo al absorber un fotón, pasando a un nivel energético más alto. Este fenómeno compite con el de emisión estimulada.

Además la radiación láser se caracteriza por sus propiedades de:

*Monocromaticidad*, emite radiación electromagnética de una sola longitud de onda.

*Coherencia*, la luz láser se transmite de modo paralelo y en una única dirección al estar constituida por un haz generado en la misma fase, frecuencia y amplitud.

*Direccionalidad*, los fotones son emitidos en una única dirección.

*Alta potencia*, variable según el tipo de láser, hace referencia a la energía por segundo emitida en forma de luz coherente.

## Introducción

### 1.1.1 Fundamentos

Las poblaciones de los niveles de energía vienen dadas mediante la distribución de Boltzmann, basada en la termodinámica estadística y expresada mediante la ecuación 1.

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{(E_2 - E_1)}{KT}}$$

**Ecuación 1.-** Distribución de Boltzmann

{

$N_1$ : Átomos en el nivel de energía uno

$N_2$ : Átomos en el nivel de energía 2

$E_1$ : Nivel de energía 1 (normalmente estado fundamental)

$E_2$ : Nivel de energía 2 (estado excitado)

$K$ : Constante de Boltzman

$T$ : Temperatura absoluta

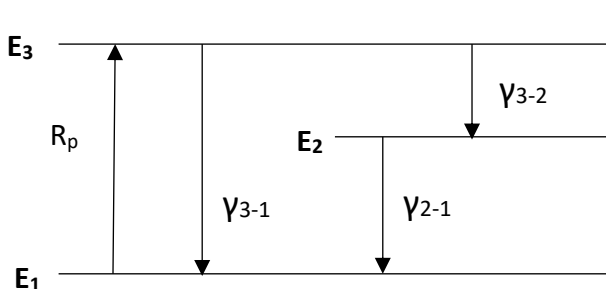
En consecuencia el material puede comportarse como:

a) Absorbedor si  $N_2 < N_1$ , situación más habitual que implica que cuando un fotón incida sobre la partícula será más probable que se produzca el fenómeno de absorción antes que el de emisión.

b) Amplificador si  $N_2 > N_1$  y se diría que se ha producido una inversión de población en el material.

Para que se pueda generar el haz láser es necesario realizar una inversión de población ya que de esta forma existirá emisión estimulada de forma significativa.<sup>2</sup>

La forma más sencilla de conseguir una inversión de población –y por tanto radiación láser– es un sistema de tres niveles. Se bombean átomos del nivel 1 al nivel 3 donde pueden sufrir dos desactivaciones: o bien un decaimiento del nivel 3 al 2 o bien un decaimiento del nivel 3 al 1, tal y como se indica en la Figura 1. Para que se produzca una inversión de población la velocidad de desactivación del nivel 3 al 2 tiene que ser mayor que la velocidad de desactivación del nivel 3 al 1 y la velocidad de bombeo tiene que ser mayor que la de desactivación del nivel 3 al 2.



**Fig. 1** Transiciones en un sistema láser de 3 niveles

$$\gamma_{3-2} \gg \gamma_{3-1}$$
$$R_p > \gamma_{3-1}$$

$E_3$ : estado excitado

$E_2$ : estado excitado de menor energía

$E_1$ : estado de más baja energía

$\gamma_{3-1}$ : velocidad de desactivación del nivel 3 al nivel 1

$\gamma_{3-2}$ : velocidad de desactivación del nivel 3 al nivel 2

$\gamma_{2-1}$ : velocidad de desactivación del nivel 2 al nivel 1

$R_p$ : velocidad de bombeo

## Introducción

### 1.1.2 Elementos básicos

Los elementos básicos que constituyen un láser son el medio activo, el sistema de bombeo (o excitación) y un mecanismo de retroalimentación, indicados en la Figura 2.

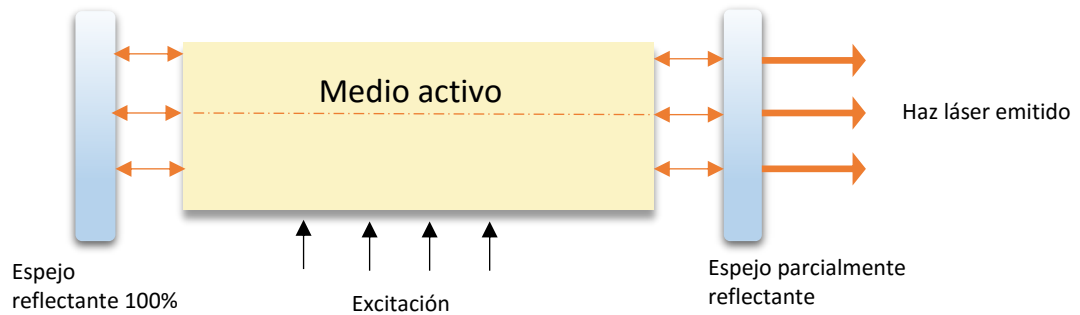


Fig. 2 Componentes de un láser

El medio activo es el conjunto de átomos o moléculas que se estimula para producir una inversión de la población y generar una radiación electromagnética mediante emisión estimulada. Estos materiales pueden encontrarse en cualquier estado de la materia: sólido, líquido o gas. El medio activo determina muchas propiedades del láser. Su importancia es tal, que en muchas ocasiones el nombre del láser deriva del medio activo.

El bombeo, por su parte, es el estímulo externo que produce la excitación en los átomos del medio activo, dando lugar a la inversión interna de la población. Existen diferentes tipos, como el óptico, el térmico, el químico, etc.

Por último, para lograr la radiación láser es necesaria la presencia de un mecanismo de retroalimentación óptica, consistente en hacer rebotar la radiación láser mediante unos espejos alineados en ambos extremos del medio activo, de forma que los fotones estén obligados a circular varias veces por el medio activo, amplificando la radiación láser. Generalmente un espejo es reflectante al 100% para reflejar la radiación al medio activo y el otro es parcialmente reflectante, para permitir la emisión láser.<sup>3</sup>

Existe una amplia gama de láseres que pueden clasificarse atendiendo a diferentes criterios. Los láseres más usados en espectroscopia son: *Excímeros* (fluoruro de argón, fluoruro de kriptón, cloruro de kriptón), *Colorante*, *Gas simple* (neón, nitrógeno, CO<sub>2</sub>), *sólido* (rubí, Nd:YAG, Ti-Zafiro), *químico* (fluoruro de hidrógeno, rayos x).

## 1.2 Espectrometría de plasmas inducidos por láser (LIBS)

El LIBS es un tipo de espectroscopia de emisión atómica (AES) que consiste en la generación de un pulso láser de alta energía que impacta sobre una pequeña superficie de la muestra, vaporizando un pequeño volumen de ésta y provocando la excitación de los átomos. La luz emitida (plasma) es recogida por un cable de fibra óptica y llevada al sistema espectrómetro/detector y proporciona información sobre la composición elemental ya que cada elemento posee un espectro de emisión único, como si fuese una “huella dactilar”. Así mientras la posición de las líneas de emisión identifica el elemento y puede ser usado para un análisis cualitativo, la intensidad de dichas líneas permite su cuantificación.<sup>4</sup>

Esta técnica cuenta con numerosas ventajas frente a otras técnicas AES: no necesita preparación de muestra lo que reduce el tiempo y coste del análisis, se puede realizar un análisis de muestras en diversos estados de agregación, se trata de una técnica simple y rápida, permite el análisis simultáneo de varios elementos, no se necesitan reactivos químicos, el análisis es micro-destructivo, la resolución espacial permite analizar distintos puntos de la muestra, se necesita poca cantidad de muestra y la instrumentación es sencilla y compacta, con posibilidad de realizar análisis remotos.

Los principales inconvenientes de la técnica LIBS son su baja sensibilidad y sus problemas de reproducibilidad –solucionado por el poco tiempo necesario para obtener un gran número de medidas- frente a otras técnicas más potentes. El efecto matriz es otro de los problemas de esta técnica debido a la complejidad de las muestras, aunque las posibles explicaciones a este efecto y cómo afectan a la intensidad de la señal del analito no se conocen con exactitud.<sup>5</sup> Otro inconveniente podría ser las interferencias espectrales –espectros con gran cantidad de señales-, es decir, líneas de emisión de nuestro analito que se solapan con las de otras especies presentes en la muestra o en el aire. Dependiendo del tipo de sistema de detección este problema se puede minimizar obteniendo mejores resoluciones, así por ejemplo, un espectrógrafo Echelle permite lograr una resolución de aproximadamente 0.1 Å.

### 1.2.1 Fundamentos del LIBS

Cuando un haz láser, focalizado y pulsado, incide sobre una superficie, ésta absorberá en gran parte dicha energía y parte se perderá por convección y reflexión. Esta energía absorbida sirve para vaporizar y atomizar un pequeño volumen de dicha superficie y finalmente, los átomos en estado vapor, interaccionan con la radiación láser alcanzando un estado excitado o ionizado.<sup>6</sup>

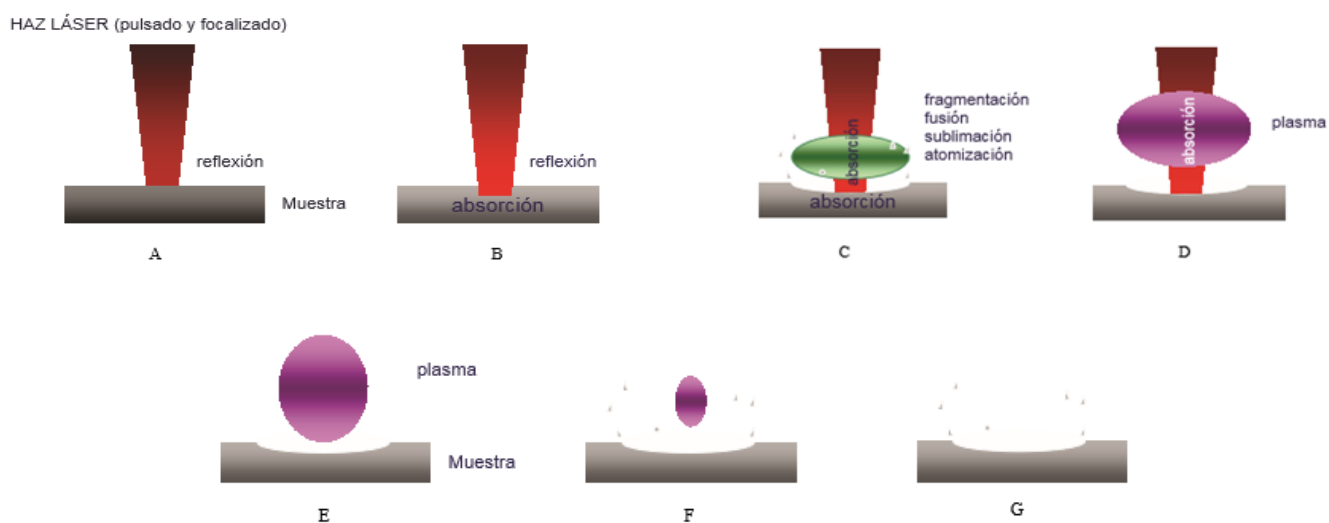
A este gas parcialmente ionizado generado tras la acción de un pulso láser se le llama ruptura dieléctrica o plasma. La ruptura se produce en dos etapas, en la primera, *ruptura en cascada*, se generan unos pocos electrones que sirven como receptores iniciales de la energía

y en la segunda, *ionización multifotónica*, se produce una ionización en avalancha. A partir de entonces el plasma se expande en todas direcciones, aunque la velocidad de expansión es superior hacia las lentes de focalización, produciendo un plasma en forma de pluma, característico de LIBS.

Este plasma que está en expansión impide que toda la energía láser alcance de forma efectiva la superficie del material, produciéndose un efecto de apantallamiento que, aunque podría parecer negativo, resulta beneficioso ya que produce un plasma muy energético en el que se producen líneas de emisión de mayor intensidad. Posteriormente el plasma comienza a enfriarse y decaer conforme los iones y electrones se recombinan hacia sus formas neutras.<sup>5</sup>

El tiempo al que se realiza la medida LIBS es un factor importante dado que en los primeros instantes del plasma domina el “*bremssstrahlung*” (emisión de luz por parte de los electrones que se ven frenados ante la presencia de campos electromagnéticos) y una emisión continua de recombinación. Estas señales decaen rápidamente en cientos de nanosegundos pero pueden llegar a interferir con las líneas de emisión atómica si no se tiene en cuenta.

En la Figura 3 se muestra un esquema gráfico sobre la formación y evolución y del plasma.



**Fig. 3** Formación y evolución del plasma. **A y B:** el haz láser incide sobre la muestra, gran parte de la energía es absorbida y parte se pierde por reflexión y convección. **C:** atomización y excitación de los átomos. **D:** efecto de apantallamiento del plasma. **E:** Plasma en forma de pluma. **F y G:** enfriamiento y decaimiento del plasma <sup>5</sup>

## Introducción

### 1.2.2 Instrumentación LIBS

Un esquema de un sistema LIBS se muestra en la Figura 4.

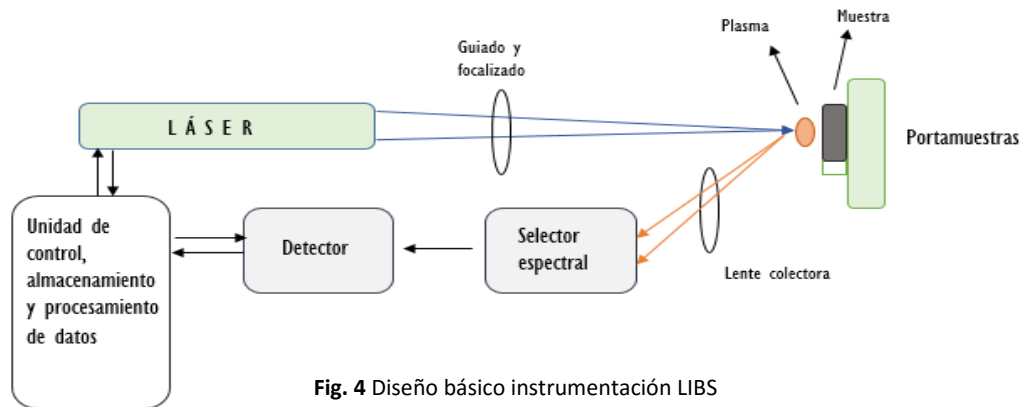


Fig. 4 Diseño básico instrumentación LIBS

La instrumentación en LIBS consta principalmente de un *láser*, que puede ser de diversos tipos, aunque el más común es el de Nd: YAG ya que requiere un menor mantenimiento.

Un *guiado láser*, constituido por espejos dicróicos, lentes de cuarzo, etc. que guían y focalizan el haz láser sobre la muestra. El *colector de luz*, que transporta la luz emitida por el plasma hasta el selector, mediante lentes, espejos o fibra óptica.

El *selector espectral*, que puede ser de varios tipos, dependiendo del rango de longitudes de onda a las que se trabaja. Los más utilizados son los de tipo Czerny-Turner, que presentan una elevada sensibilidad y los tipo Echelle, que ofrecen un elevado poder de resolución. Y el sistema de detección, compuesto por fotodetectores o detectores “en línea”, dentro de los cuales se incluyen los dispositivos de carga acoplada (CCD), dispositivos de inyección de carga (CID) y los dispositivos de carga acoplada con intensificador de imagen (ICCD).<sup>5</sup>

### 1.2.4 Aplicaciones

El empleo de la técnica e LIBS se ha diversificado a aplicaciones de multitud de campos como pueden ser la astronomía, la medicina o el medioambiente. Algunos ejemplos de aplicaciones en éstos son los que se exponen a continuación.

*Aplicaciones en exploraciones espaciales* debido a las características del LIBS.<sup>7-11</sup> Por el momento los trabajos realizados se limitan a muestras terrestres (rocas, hielo y agua) simulando las condiciones atmosféricas en Marte o la Luna para ver cómo se comportaría el LIBS en una posible misión espacial.<sup>7-9</sup> Además se realizan comprobaciones para testar el comportamiento de la instrumentación –principalmente del sistema de detección– bajo las condiciones extremas que soportarían los equipos en estas misiones.<sup>10,11</sup> Los resultados



obtenidos son esperanzadores de cara a la posible implantación de la técnica en estas misiones.

*Aplicaciones biomédicas.*<sup>12-14</sup> Se ha utilizado el LIBS en diversos trabajos tales como el análisis de minerales en diferentes tejidos del cuerpo humano para el estudio de su metabolismo,<sup>12</sup> el análisis de impurezas en complejos de cobre de creatinina y urea para comprobar si existe un funcionamiento renal correcto,<sup>13</sup> o la identificación de cálculos renales.<sup>14</sup>

*Aplicaciones en medioambiente,* debido al creciente interés por los problemas ambientales se han realizado numerosos estudios aplicando la técnica LIBS a diversas muestras y realizando análisis in-situ. En uno de ellos se analizan diversos elementos en muestras de aire, suelos, lodos de depuradoras y ciertas disoluciones,<sup>15</sup> y en otro se desarrolló un sistema LIBS portátil para analizar plomo en suelos y pinturas.<sup>16</sup>

Otras aplicaciones utilizan LIBS para determinar la composición elemental de algunos vegetales, principalmente cuando se requiere un análisis rápido y multielemental,<sup>17-19</sup> o para realizar análisis monitorizados de partículas de aire.<sup>20-21</sup>

### 1.3 Análisis de fósiles

El estudio de los fósiles ha sido desde siempre un importante campo de investigación dado que gracias al mismo se ha conseguido certificar la existencia de vida en épocas geológicas pasadas, explicar la diversidad y distribución geográfica de los organismos actuales y evidenciar los cambios ambientales y geográficos durante la historia geológica.

La determinación y el estudio de la composición química de estos materiales son los principales medios para su datación y caracterización y para ello se han utilizado diversas técnicas de análisis, siendo el estudio de rayos X, la radiometría y la termoluminiscencia las aplicadas inicialmente en el campo y las usadas en análisis de rutina.<sup>22</sup> Actualmente también se utilizan técnicas más sofisticadas tales la absorción/emisión atómica o la espectroscopia de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)<sup>23</sup> entre otras.

En este campo la técnica de espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) es una técnica muy útil y que ha sido aplicada para determinar el contenido de elementos en una gran variedad de objetos, incluyendo pinturas, cerámicas, esculturas y artefactos de metal, vidrio y piedra.<sup>24-32</sup>

El estudio, más concreto, de lantánidos en fósiles viene dado por el interés de analizar la procedencia de los mismos. Los lantánidos, también llamados tierras raras (en inglés referidas

## Introducción

como Rare Earth Elements, REE) se definen como aquellos elementos con los electrones de valencia en orbitales 4f y que a su vez se clasifican en:

- Tierras raras ligeras (LREE): La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu y Gd. Tienen una capa de electrones medio llena muy estable.
- Tierras raras pesadas (HREE): Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Tienen electrones apareados en la capa 4f

Todos ellos tienen propiedades químicas y físicas similares lo que les hace comportarse como una serie coherente (serie de los lantánidos). Tienen un estado de oxidación +3 común, a excepción del europio (Eu) que puede formar +2 y el cerio (Ce) que también puede formar +4, y como regla sus radios iónicos decrecen sistemáticamente con el incremento del número atómico (llamada contracción lantánida).

El interés en este grupo viene dado por su presencia como traza en muchos minerales ya que son elementos litófilos, es decir, tienen afinidad por los silicatos y se concentran en la corteza terrestre. Debido a la contracción lantánida el fraccionamiento de las tierras raras en la naturaleza es distinta, siendo el radio iónico el factor condicionante de la entrada de estos elementos en las redes minerales. Así, por ejemplo, las tierras raras livianas, que tienen mayor radio iónico, se introducen en feldespatos y apatito mientras que el granate admite en su red las tierras raras pesadas, que tienen un radio iónico relativamente menor, pero no las tierras raras ligeras.<sup>33</sup>

Existe por tanto un perfil de distribución que puede indicar el origen geológico de la muestra, así como su datación aproximada debido a que la distribución de lantánidos es distinta en cada lugar y en cada momento.<sup>34</sup>

En el caso de los fósiles la absorción de los lantánidos se produce al inicio del enterramiento (aproximadamente durante los primeros miles de años) y por tanto el análisis de los mismos nos permite conocer la información del lugar de procedencia del fósil, aunque éste haya podido sufrir un proceso de transporte posterior.

El análisis de estos elementos puede llegar a ser complicada debido a su similitud en la naturaleza, lo que dificulta su separación y por tanto, durante mucho tiempo, hubo una gran escasez de técnicas para su tratamiento. Antiguamente se recurría a procesos de cristalización, precipitación o descomposición fraccionada, procesos lentos, laboriosos y en muchas ocasiones poco eficientes. Actualmente se emplean técnicas cromatográficas (en especial la cromatografía de capa fina y la de intercambio iónico<sup>35</sup>) que se basan en las pequeñas diferencias de acidez y basicidad que presentan los lantánidos, permitiendo separaciones muy eficaces<sup>36</sup>, y técnicas de ICP-MS o espectroscopia de emisión atómica acoplado inductivamente (ICP-AES), siendo la primera de éstas ideal para el análisis de estos elementos ya que sus masas

están libres de la mayoría de interferencias y a menudo presentes en concentraciones de los límites de detección del instrumento. Además no requiere de pre-concentración especial o separación química a diferencia del ICP-AES.

Para su identificación se recurre normalmente a métodos físicos dado que todos los cationes trivalentes –a excepción de  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$ – presentan espectros de absorción en ultravioleta, visible e infrarrojo. Dichos espectros presentan bandas muy estrechas y bien delimitadas lo que permite identificar y determinar cada lantánido de una manera muy clara. Una técnica destacada en este campo es la fluorescencia<sup>37-39</sup> debido a que cada uno de estos elementos es capaz de producir una fluorescencia característica cuando se encuentran diluidos en una matriz adecuada, permitiendo así un análisis cualitativo y cuantitativo con elevada sensibilidad y selectividad.

Otra técnicas usada para la identificación y determinación de lantánidos, basadas en los rayos X, son el microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (EDX)<sup>40</sup>, la micro-espectroscopia de transmisión de rayos-X (STXM)<sup>41</sup> o la fluorescencia de rayos X (XRF).<sup>42</sup>

### 1.4 Objetivos

**Objetivo 1** Conocer las bases de datos más importantes para la búsqueda bibliográfica de LIBS y su aplicación en la determinación de los lantánidos.

**Objetivo 2** Utilizar la instrumentación LIBS. Aprender las ventajas e inconvenientes de la técnica LIBS y su metodología de trabajo.

**Objetivo 3** Optimizar los parámetros instrumentales de mayor importancia para la caracterización de lantánidos en muestras de fósiles mediante LIBS. Se estudia un parámetro correspondiente a la fuente láser: la energía láser, y dos parámetros relacionados con la detección: el tiempo de retraso o delay y el tiempo de integración.

**Objetivo 4** Comparar dos tipos de láseres de Nd-YAG para caracterizar lantánidos.

**Objetivo 5** Identificar las líneas de emisión de lantánidos utilizando la base de datos del NIST.

**Objetivo 6** Poner a punto la metodología de curva de calibrado para las futuras determinaciones de lantánidos en fósiles.

**Objetivo 7** Conocer y aplicar la normativa de seguridad láser para el trabajo que se va a realizar en el laboratorio.

## 2 Experimental

### 2.1 Instrumentación

En la elaboración de este Trabajo Fin de Grado se utilizan dos equipos LIBS diferentes. Por un lado se dispone de un sistema compacto –llamado  $\mu$ -LIBS- y por otro de una instrumentación con un láser de mayor potencia y un equipo de detección de mayor sensibilidad y resolución, LIBS-Echelle.

#### 2.1.1 Sistema $\mu$ -LIBS

Se trata de un láser de estado sólido de Nd: YAG (Quantel, modelo Ultra CFR, [www.quantel-laser.com](http://www.quantel-laser.com)) con una energía máxima de 50 mJ por pulso a 1064 nm y un ancho de pulso de 7.7 ns. El láser se focaliza directamente sobre la muestra con una lente de 150 mm de longitud focal, se coloca aproximadamente 70 mm por encima del plano focal y el diámetro del punto láser es de  $d \approx 1\text{mm}$ .

La radiación de la chispa generada por el láser se recoge con una fibra óptica bifurcada (QBIF600-UV-VIS, de fibra 600um, Premio bifurcada, UV/VIS, 2m, ATO) conectada con un espectrómetro.

El sistema de detección es un espectrómetro (LIBS2500plus, Ocean Optics Inc., Dunedin, FL, EE.UU. [www.oceanoptics.com](http://www.oceanoptics.com)) provisto de dos canales que incorpora una CCD. Sus características son las siguientes

- Canal 1 con un rango de 200 hasta 400 nm, detector DET2B-UV ILX-511B y una anchura de rendija 10 micras.
- Canal 2 con un rango de 350 hasta 850 nm, detector DET2B-VIS-511B ILX y una anchura de rendija de 10 micras.

En la Figura 5 se muestra una fotografía del equipo.<sup>5</sup>

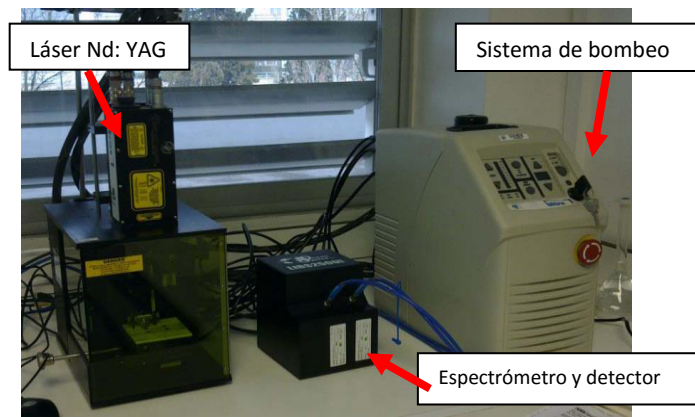


Fig. 5 Sistema LIBS-CCD. Laboratorio Láser UZ

### 2.1.2 Sistema LIBS-Echelle

El sistema láser de este diseño es un láser pulsado (Brilliant Quantel Q-Switched Nd:YAG, [www.quantel-laser.com](http://www.quantel-laser.com)) con una duración de pulso láser de 4.4 ns. Permite trabajar a una frecuencia máxima de 10 Hz y a una potencia máxima a 1064 nm de 360 mJ además de poder trabajar con el segundo armónico a 532 nm y con el tercer armónico a 355 nm con potencias máximas de 115 y 100 mJ respectivamente.

El sistema de detección utilizado en este diseño es un espectrómetro Echelle (Andor Mechelle ME5000, 195 nm de longitud focal, F/7,  $\lambda/\Delta\lambda$  5000, [www.andor.com](http://www.andor.com)) acoplado a una cámara CCD intensificada (Andor iStar DH734M 1024x1024 píxeles,  $13.6 \times \mu\text{m}^2$  por píxel, 18 mm de diámetro del intensificador); y el rango espectral es de 200 a 975 nm. La calibración del equipo se realiza periódicamente con una lámpara de Hg:Ar (Ocean Optcis, HG-1, Hg-Ar lines 253-922 nm, [www.oceanoptics.com](http://www.oceanoptics.com)).

El láser es guiado mediante dos espejos dicróicos y se focaliza sobre la muestra para generar el plasma. La emisión de luz de éste es capturada por una lente colectora cuya posición es ajustada de forma precisa mediante la utilización de un láser de diodos (Andor, HE-OPI-0009, [www.andor.com](http://www.andor.com)). En la Figura 6 puede observarse la disposición de la instrumentación.

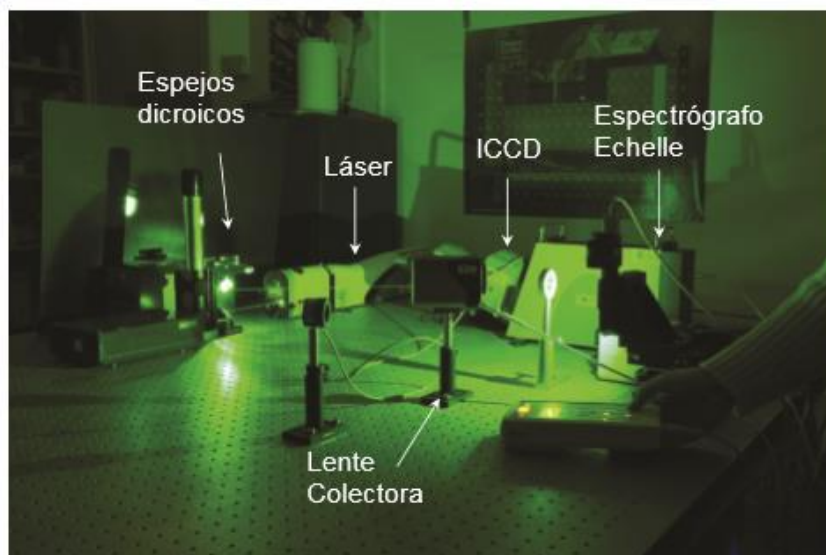


Fig. 6 Láser funcionando a 532 nm y detector Echelle<sup>5</sup>

## 2.2 Reactivos

Los reactivos utilizados como patrones en este trabajo consisten en una serie de óxidos de lantánidos, cedidos por el grupo ISQCH-Compuestos organometálicos y de coordinación, del departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza.

Óxido de europio (III), óxido de neodimio (III), óxido de samario (III), óxido de terbio (III) y nitrato de lantano (III) hexahidratado.

Además se utilizó como “agente diluyente” sílice de cromatografía para la preparación de los distintos patrones.

## 2.3 Muestras

Las seis muestras analizadas son fósiles hallados en dos yacimientos distintos y todas ellas proporcionadas por el grupo de investigación Aragosaurus-IUCA, de la facultad de ciencias, Universidad de Zaragoza.

## Experimental



**Fig. 7** CAN 706, sección de costilla de un dinosaurio ornitópodo. C706

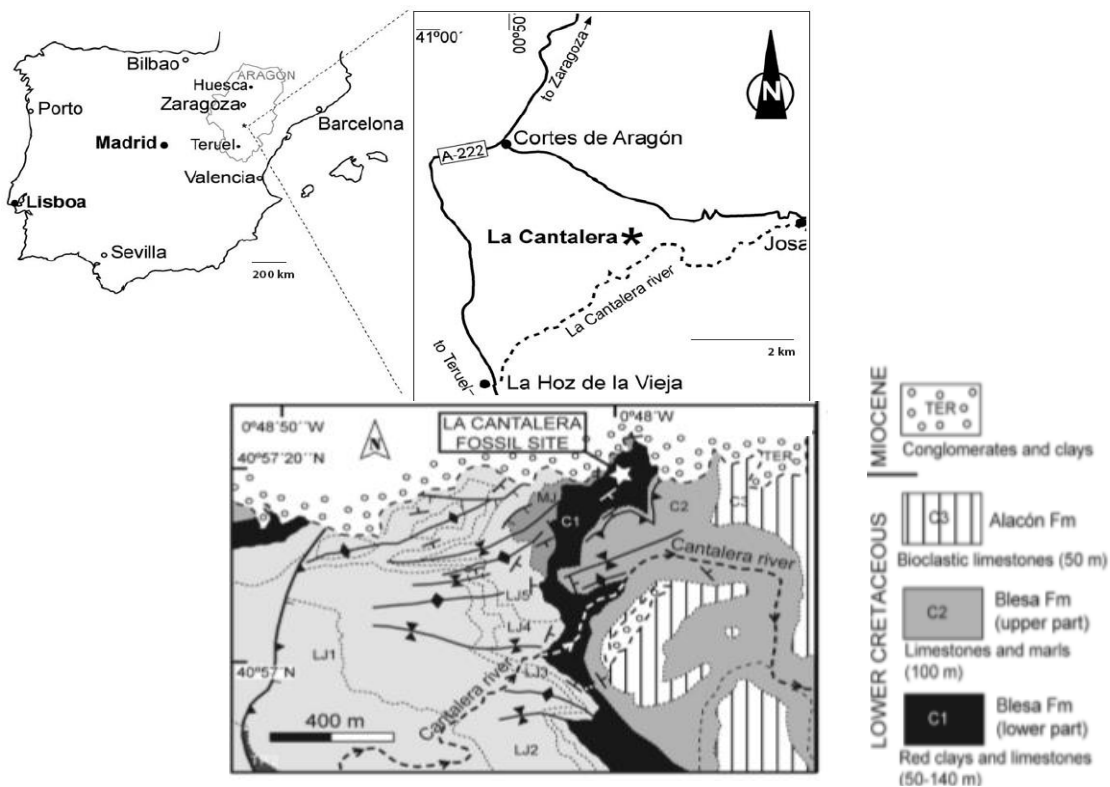


**Fig. 8** CAN 36, sección de costilla de un dinosaurio ornitópodo. C36



**Fig. 9** CAN 604, sección de placa dérmica de un anquilosaurio. C604

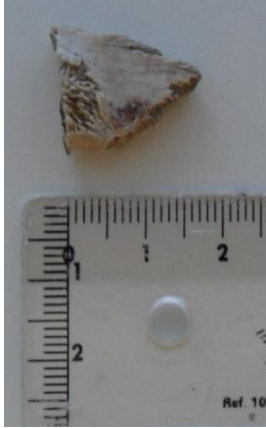
Estas tres muestras fueron obtenidas en el yacimiento de “La Cantalera”, situado en el norte de la provincia de Teruel y pertenecientes a la parte baja de la formación Blesa (Figura 10).<sup>43</sup>



**Fig. 10** Localización geográfica yacimiento La Cantalera y cartografía geológica.<sup>43</sup>

## Experimental

En este yacimiento se encuentra una importante diversidad y riqueza de restos fósiles. Se originó durante el Cretácico Inferior y representaba una amplia zona rica en vegetación, esporádicamente encharcada, que atraía a diversos animales para alimentarse.



**Fig. 11** BLA5 – 60, placa de tortuga, B60

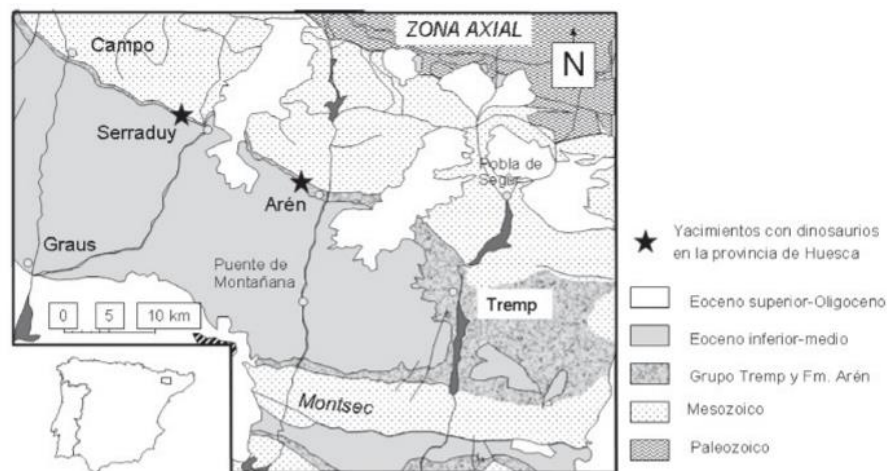


**Fig. 12** BLA5 - 107, sección de costilla de un dinosaurio ornitópodo, B107



**Fig. 13** BLA5 – 129, placa de tortuga, B129

En cambio, estas tres muestras fueron obtenidas en el yacimiento denominado como Blasí5 situado en Arén, Huesca y pertenecientes a la formación Tremp (Figura 14).<sup>44, 45</sup>



**Fig. 14** Localización geográfica y geológica del yacimiento de Arén<sup>44</sup>

La acumulación de los restos en este yacimiento se dio en un ambiente de sedimentación que oscila entre un frente deltaico a un ambiente de “lagoon”, a un sistema fluvial. Los restos fósiles encontrados representan los botremídidos, tortugas acuáticas de agua dulce que



podían salir al mar para realizar migraciones, razón por la cual es posible encontrar restos de estas tortugas en medios marinos transicionales como deltas.

## 2.4 Procedimiento

### 2.4.1 Preparación de patrones y muestras

Se prepararon 0.25 gramos de cada patrón en forma de pastilla pesando en una balanza analítica la cantidad de lantánidos y sílice necesarias, homogeneizando en un mortero de ágata y colocando la mezcla en una prensa durante 5 min a una presión de  $10^4$  N.

Cada medida realizada de los patrones fue el promedio de 20 disparos.

Las muestras fósiles con las que se trabaja no requieren de ningún tipo de tratamiento previo y son directamente analizadas. Esta es una de las principales ventajas del LIBS y permite preservar la muestra, además de evitar contaminación o pérdida de la misma.

Cada medida realizada de las muestras fue el promedio de 30 disparos.

### 2.4.2 Identificación de líneas espectrales

Se prepararon patrones del 3% de cada lantánido con el objetivo de poder identificar las líneas más intensas de cada uno. Para ello se utilizó el NIST, una base de datos que recoge todas las líneas atómicas de todos los elementos.

ASD DATA INFORMATION  
Lines Levels List of Spectra Ground States & Ionization Energies Bibliography Help

NIST  
National Institute of  
Standards and Technology  
Physical Meas. Laboratory

Best viewed with the latest versions of Web browsers and JavaScript enabled

Spectrum  e.g., Fe I or Na;Mg; Al or Mg i-iii

Lower Wavelength:  or Upper Wavenumber (in cm<sup>-1</sup>)

Upper Wavelength:  or Lower Wavenumber (in cm<sup>-1</sup>)

Units:  nm

Fig. 15 Base de datos NIST

Dado que los espectros de los lantánidos son muy complejos y contienen muchas líneas se prepararon también patrones del 0.5% para poder hacer una comparación con los patrones de 3% y poder identificar así las líneas más intensas.

### *2.4.3 Optimización de los sistemas*

Para optimizar el sistema  $\mu$ -LIBS se preparó un patrón de europio (3%) y se realizaron diversos disparos con distintas energías (15 mJ, 35 mJ, 50 mJ) para obtener los respectivos espectros. Una vez elegida la energía óptima –aquella en la que las señales fuesen intensas pero no se saturasen- se realizan varios disparos variando esta vez la altura del láser a la muestra. Este último parámetro está muy ligado a la energía.

Para optimizar el sistema LIBS-Echelle se utilizó el mismo patrón de europio (3%) y se realizaron diversos disparos variando la energía. Además se estudia la influencia de otros parámetros como pueden ser:

*Tiempo delay*, tiempo que de retraso desde el disparo del láser hasta empezar a medir. Es importante para no medir también las primeras emisiones del plasma dado que son interferencias (explicado con anterioridad en el apartado 1.2.1).

*Tiempo de lectura*, tiempo que estamos midiendo. Si es muy ancho habrá problemas de ruido.

Finalmente se eligieron las condiciones para realizar las medidas según bibliografía.<sup>46, 47</sup>

### *2.4.4 Curvas de calibrado*

Con el objeto comprobar la existencia de un rango lineal altura-concentración de los lantánidos, se realizó una curva de calibrado del Eu. Dicho elemento se seleccionó por tener uno de los espectros con los picos más claros, mejor resueltos y menos complicados. Para ello, se realizaron diversos patrones con porcentajes distintos para su cuantificación (0.5%, 3%, 6%, 10% y 14%).

Después de obtener el espectro de cada patrón se procedió a seleccionar las líneas más intensas y de ellas se eligió la altura como el parámetro para realizar la curva de calibrado.

### *2.4.5 Comparación argón*

Se realizó un estudio sobre el efecto de trabajar con atmósfera inerte, por lo que se disparó el patrón de 3% de europio suministrando un caudal de Ar, donde se forma el plasma, con el equipo  $\mu$ -LIBS. Para ello, se comparó las medidas trabajando con los mismos parámetros instrumentales con la de diferencia de no usar este gas inerte y usando un flujo de 900 mL/min. Dicho flujo de argón es llevado a través de un tubo cuyo extremo está posicionado lo más cerca posible de la muestra –sin bloquear el haz láser- y con un grado de 45º con respecto al láser.

#### *2.4.6.- Interferencias espectrales*

En un primer estudio se trabajó con el equipo  $\mu$ -LIBS para conocer las muestras, encontrando espectros con multitud de líneas que indicaban la presencia de otros elementos que bien podían interferir con los lantánidos.

Con el fin de seleccionar líneas de lantánidos para poder identificarlas en las muestras se hizo un estudio de las posibles interferencias espectrales del hierro, magnesio y calcio, elementos que mayoritariamente contienen los fósiles. Estos elementos tienen una gran cantidad de señales y además son muy intensas. Para ello se prepararon varios patrones que contenían hierro, calcio, magnesio y cada uno de los 5 lantánidos en distinta concentración (5% Fe, 5% Ca, 3% Mg, 3% lantánido) además de pastillas de Fe 5%, Ca 5% y Mg 3% para poder compararlas con la mezcla.

### 3 Resultados y discusión

#### 3.1 Identificación de líneas espectrales

La identificación de líneas en los espectros de los patrones de lantánidos se realizó según el apartado 2.4.2, obteniendo una gran cantidad de líneas debido a que los lantánidos son elementos con numerosas líneas de emisión. Algunas de las más intensas para cada uno de ellos son las siguientes:

Europio (Eu): 372.4, 381.9, 390.6, 393.1, 397.1, 412.9, 420.4...

Lantano (La): 375.9, 379.0, 379.47, 385.5, 387.1, 391.6, 392.9, 394.9...

Neodimio (Nd): 385.1, 386.3, 390.0, 394.1, 396.3, 401.2, 413.33....

Samario (Sm): 359.3, 372.8, 385.4, 390.3, 393.6, 397.1...

Terbio (Tb): 332.4, 334.8, 350.9, 365.0, 370.2, 387.4, 432.6...

Al ser espectros tan complejos y teniendo en cuenta las interferencias que pueden tener las muestras, la selección de las líneas para la identificación de estos elementos en dichas muestras se realiza en apartados posteriores. Además hay que tener en cuenta que los porcentajes de los patrones no son representativos de lo que se puede encontrar en las muestras ya que en éstas habrá mucha menos cantidad, niveles traza. Esto se traduce en que las señales en las muestras serán menos intensas que las de los patrones.

#### 3.2 Optimización de los sistemas

Se muestra en la siguiente tabla las condiciones instrumentales óptimas utilizadas en este trabajo, cuyos espectros se recogen en el anexo 3, realizados según las indicaciones del apartado 2.4.3.

Parámetro	$\mu$ -LIBS	LIBS-Echelle
Energía	30 mJ	90 mJ
Altura	13-14 mm	-
Tiempo Delay	-	1 $\mu$ s
Tiempo de lectura	-	10 $\mu$ s

**Tabla 1** Parámetros instrumentales optimizados

### 3.3 Curvas de calibrado

A partir de los espectros de los disparos sobre el patrón de Eu 3%, se realizaron varias curvas de calibrado usando la altura de distintas longitudes de onda tal y como se indica en el apartado 2.4.4. En la Figura 16 puede observarse la curva de calibrado realizada con el sistema  $\mu$ -LIBS y en la Figura 17 se observan las curvas realizadas con el sistema LIBS-Echelle ( $\lambda = 391,3$  nm). El resto de curvas de calibrado puede verse en el anexo 4. En ambos casos puede observarse una alta linealidad que disminuye ligeramente a valores de concentraciones altos. Esto puede deberse a la autoabsorción, fenómeno que ocurre cuando la radiación emitida por un átomo excitado es absorbida por un átomo similar en el estado fundamental, antes de que la emisión salga del área de la muestra. Este fenómeno modifica la linealidad de la intensidad y el área de los picos correspondientes al elemento, originando errores principalmente cuando se trabaja de forma cuantitativa.

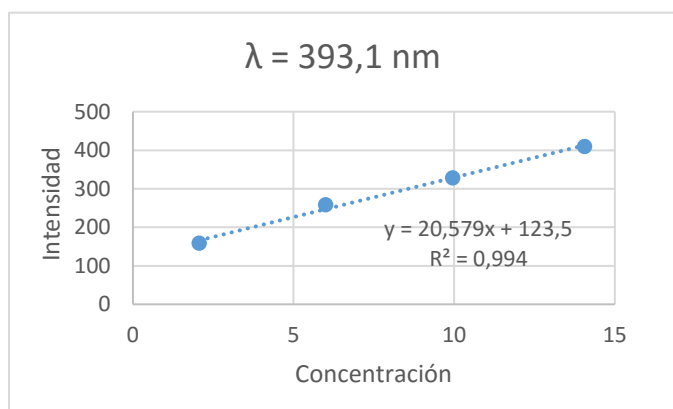


Fig. 16 Curva de calibrado para el sistema  $\mu$ -LIBS

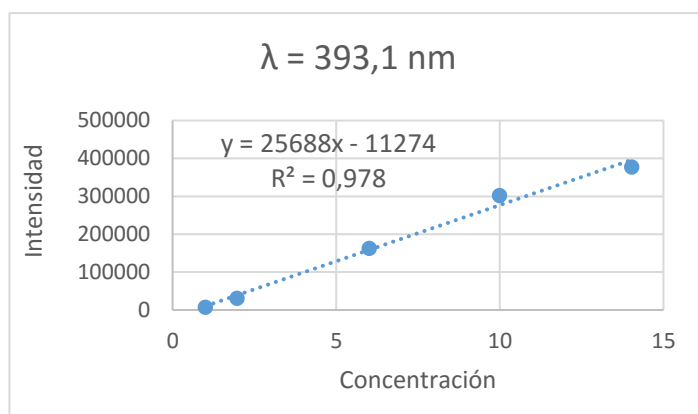


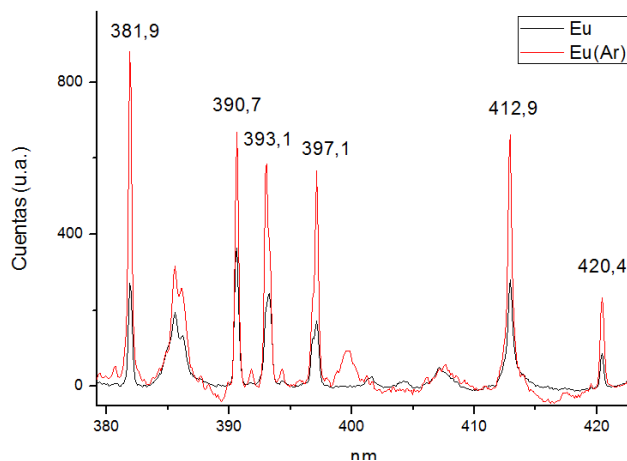
Fig. 17 Curva de calibrado para el sistema LIBS-Echelle

Para confirmar que la metodología es correcta se realizó la determinación de Eu en una muestra sintética suministrada por el grupo ISQCH-Compuestos organometálicos y de coordinación, del departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza, cuyo contenido era del 25% en europio. Se obtuvo un valor estimado del  $18,3 \pm 0,47$  % con  $n=50$  (siendo  $n$  el promedio de los disparos para obtener la medida) y un intervalo de confianza del 95%.

El error cometido es alto pero esperado dado que la muestra fue disparada en polvo al disponer poca cantidad de la misma, en vez de en forma de pellet, que como previamente habíamos estudiado, los patrones en forma de pellet generan señales más intensas (con los mismos parámetros instrumentales)

### 3.4 Comparación Argón

El uso de Ar genera plasmas más calientes y energéticos, con lo que la expansión es mucho más lenta que cuando se usa otro gas; como resultado la señal de emisión es más intensa y espectralmente amplia.<sup>48</sup> En la Figura 18 se muestran los espectros obtenidos para el Eu 3%, según las condiciones indicadas en el apartado 2.4.5.

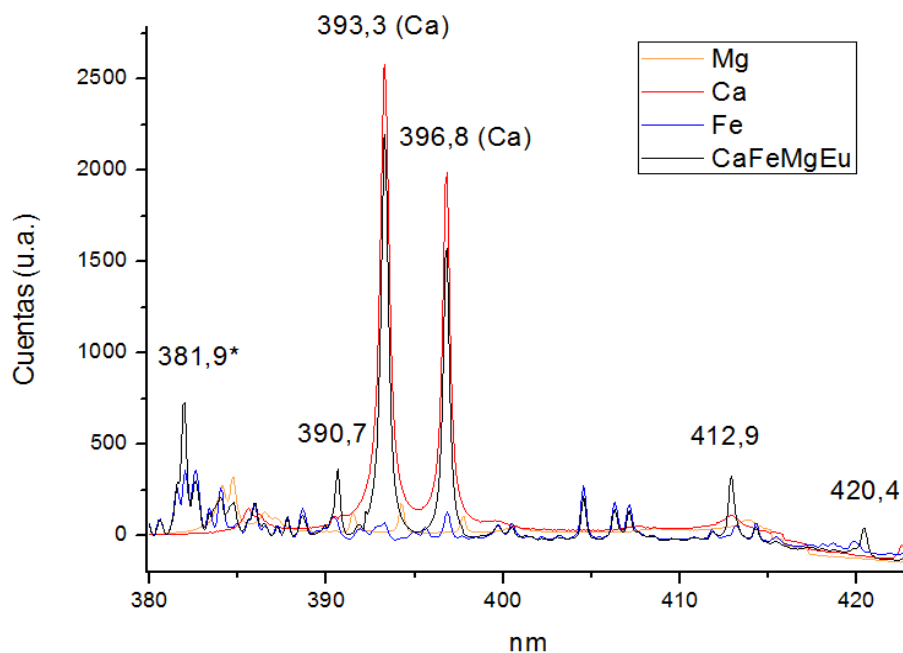


**Fig. 18** Espectros de Eu + Ar y Eu superpuestos

Se puede observar que las líneas de la pastilla disparada con argón (Eu(Ar)) son más intensas que las líneas de la pastilla disparada sin dicho gas (Eu). Además puede observarse que en el espectro con argón aparecen señales débiles que en el otro espectro no aparecen.

### 3.5 Interferencias espectrales

Debido a la complejidad de los fósiles, se estudiaron el efecto de las posibles interferencias en las señales de los lantánidos tal y como se indica en el apartado 2.4.6. Los resultados demuestran que la presencia de hierro, calcio y magnesio hacen difícil la detección de los lantánidos con  $\mu$ -LIBS, por ejemplo, el doblete intenso del europio a 393.1 nm y 397.2 nm se ve afectado por las señales mucho más intensas de calcio que aparecen a longitudes de onda muy similares (393.3 nm y 396.8 nm). Algunas de estas interferencias pueden observarse en la Figura 19.



**Fig. 19** Comparativa entre espectros de patrones de Ca 5%, Mg 3%, Fe 5% y de mezcla Ca 5% + Mg 3% + Fe 5%

Las líneas indicadas en la Figura 19 son aquellas líneas de emisión de Eu que no se ven afectadas por ninguna de las interferencias estudiadas (Ca, Mg o Fe). La señal de 381.9 nm es una señal intensa por ser un 3%, pero si hubiese menos cantidad de europio puede llegar a verse afectada por el hierro (señal de 382.0 nm).

Algunas de las líneas de emisión utilizadas para la identificación de los lantánidos en las muestras se encuentran en la tabla 2.

<i>Elemento</i>	<i>Líneas de emisión <math>\lambda</math> (nm)</i>
Europio (Eu)	412.9, 420.5, 459.4, 466.2
Lantano (La)	394.9, 398.8, 412.3
Neodimio (Nd)	401.3, 402.2, 410.9, 417.7
Samario (Sm)	472.8, 476.0, 484.1
Terbio (Tb)	332.4, 334.8, 350.9

**Tabla 2** Algunas de las líneas de lantánidos usadas para identificación

### 3.5 Análisis de fósiles

En un primer paso, los fósiles fueron analizados con el equipo  $\mu$ -LIBS. Este primer estudio indicó que las seis muestras presentan espectros más o menos similares y que las señales más intensas eran características de elementos como Ca, Fe, Mg, Al, K, etc. De forma general, no se encuentran diferencias significativas entre las muestras de diferente naturaleza o diferente yacimiento.

Sin embargo, la detección de los lantánidos se realizó con el equipo LIBS-Echelle dado que, tal y como se ha comentado en el apartado anterior, el equipo  $\mu$ -LIBS no tiene la resolución suficiente para la identificación de estos compuestos. En las siguientes Figuras se puede observar la diferencia entre los espectros de los distintos equipos para la muestra B60, el resto se encuentran en el anexo 5.

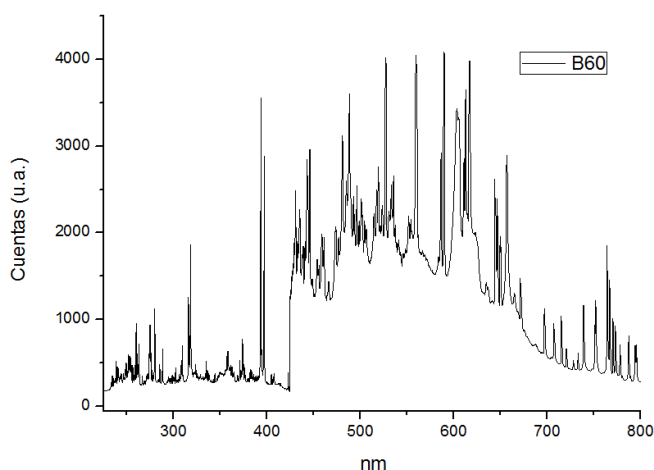


Fig. 20 Espectro muestra B60 con  $\mu$ -LIBS

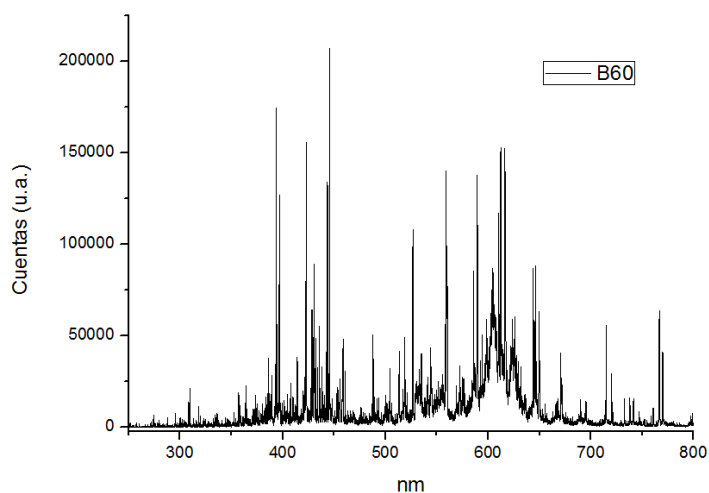


Fig. 21 Espectro muestra B60 con LIBS-Echelle

Se puede observar una gran diferencia entre la intensidad de las cuentas. Esto es debido a la distinta forma para la obtención de los espectros: el generado por el sistema Echelle es mucho mayor porque es un espectro de 30 acumulaciones mientras que el generado por  $\mu$ -LIBS es un espectro promedio de 30 disparos.



En la tabla 3 se encuentran recogidos los resultados del análisis, indicado con una “S” si se ha detectado el lantánido en la muestra y con una “N” en el caso contrario.

<i>Muestra</i> <i>REE</i>	B129	B107	B60	C604	C706 int.	C706 ext.	C36 int.	C36 ext.
<b><i>Eu</i></b>	N	N	N	S	N	N	N	N
<b><i>La</i></b>	N	N	S	N	N	N	S	N
<b><i>Nd</i></b>	N	N	S	S	N	N	S	N
<b><i>Sm</i></b>	N	N	N	N	N	N	S	N
<b><i>Tb</i></b>	N	N	N	N	N	N	N	N

**Tabla 3** Presencia de lantánidos en fósiles

Como puede observarse en las Figuras 7 y 8, C706 y C36 poseen dos partes diferenciadas, denominadas “parte interior” (int.) y “parte exterior” (ext.) que fueron analizadas por separado. Los espectros obtenidos indican que existe una diferencia entre la parte externa y la interna siendo la parte interna la que presenta mayor intensidad de señales de elementos mayoritarios y la que contiene los lantánidos, en el caso de C36 (La, Nd y Sm); esto es debido a que los huesos de estos animales cuando estaban vivos eran huecos y que posteriormente y tras el paso de los años, los minerales precipitan en su interior.

Del yacimiento “La Cantalera” se encuentra que las muestras C604 y C36 son aquellas que presentan lantánidos, Eu y Nd en la muestra C604 y Nd, La y Sm en la muestra C36. Del yacimiento “Blasi5” por el contrario solo la muestra B60 presentó lantánidos, siendo La y Nd los encontrados en ella. En el anexo 6 pueden encontrarse los espectros de dichas muestras con los lantánidos señalados.

## 4 Conclusiones

De acuerdo con los objetivos propuestos y los resultados obtenidos se obtienen las siguientes conclusiones generales:

1. En este trabajo se ha utilizado los sistemas: *LIBS con espectrómetro Ocean Optics y CCD*, con cámara de muestra, y *LIBS con espectrógrafo tipo Echelle y cámara ICCD acoplada* donde se han optimizado los siguientes parámetros instrumentales, de acuerdo a la relación señal/ruido más favorable: energía del pulso láser y distancia lente de focalización-muestra y energía del pulso láser, tiempo delay y tiempo de lectura respectivamente.

Los resultados óptimos han sido:

Equipo  $\mu$ -LIBS: Energía láser 30 mJ y altura entre 13 y 14 mm

Equipo LIBS-Echelle: Energía láser 90 mJ, tiempo delay 1  $\mu$ s y tiempo de lectura 10  $\mu$ s.

2. Se han caracterizado las líneas de emisión más intensas de los cinco lantánidos seleccionados (Eu, Nd, La, Sm, Tb) utilizando la base de datos NIST. A su vez se han corroborado dichas líneas de emisión por comparativa entre las señales de patrones 0.5% vs 3%.

3. Se ha demostrado que realizar la ablación en medio inerte aumenta considerablemente la señal de emisión de los lantánidos.

4. Se han estudiado las posibles interferencias de los elementos mayoritarios presentes en las muestras fósiles.

5. Se han detectado alguno de estos lantánidos en las muestras.

6. Finalmente, se ha elaborado una curva de calibración de Eu para comprobar el rango lineal de las líneas más intensas para calcular el porcentaje de Eu en una muestra sintética de lantánidos, proporcionada por el ICMA (departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias).

## Referencias

- 1 J. H. Mauldin, Luz láser y óptica. Madrid: McGraw-Hill, 1992.
- 2 J. Hecht, D. Teresi, El rayo láser, Salvat, Barcelona, 1987.
- 3 B. Alonso Fernández, R. Borrego Varillas, C. Hernández García, J.A. Pérez, Hernández, C. Romero Vázquez, "El láser la luz de nuestro tiempo", Universidad de Salamanca, 2010.
- 4 X. Hou, B. T. Jones, Microchem J., 2000, **66**, 115
- 5 Lasheras, R. J. *Tesis doctoral*. Universidad de Zaragoza, 2007.
- 6 A. W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy fundamentals and applications, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- 7 Z. Arp, D. Cremers, R. Wiens, D. Wayne, B. Sallé, S. Maurice, *Appl. Spectrosc.*, 2004, **58**, 897.
- 8 F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, A. Paolini, F. Fabbri, G. Ori, L. Mariangeli, A. Baliva, 2004, **52**, 117.
- 9 V. Lazic, I. Rauschenbach, S. Jovicevic, E. K. Jessberger, R. Fantoni, M. Di Fino, *Spectrochim. Acta Part B.*, 2007, **62**, 1546.
- 10 B. Salle, D. Cremers, S. Maurice, R. Wiens, P. Fichet, *Spectrochim. Acta Part B.*, 2005, **60**, 805.
- 11 B. Salle, J. Lacour, E. Vors, P. Fichet, S. Maurice, D. Cremers, R. Wiens, *Spectrochim. Acta Part B.*, 2004, **59**, 1413.
- 12 O. Samek, M. Liska, J. Kaiser, V. Krzyzanek, DCS Beddows, A. Belenkevitch, GW Morris, HH Telle, *Biomed. Sensors, fibers, and optical delivery systems, proceedings*, 1999, **3570**, 263-271.
- 13 D. Gangopadhyay, S. K. Singh, P. Sharma, H. Mishra, V. K. Unnikrishnan, B. Singh, R. K. Singh, *Spectrochim. Acta Part A.*, 2016, **154**, 200-206.
- 14 J. Anzano, R. Lasheras, *Talanta*, 2009, **79**, 352.
- 15 K. Song, Y. I. Lee, J. Sneddon, *App. Spectrosc. Reviews*, 1997, **32**, 183-235.
- 16 RT. Wainner, RS. Harmon, AW. Miziolek, KL. McNesby, PD. French, *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, **56**, 777-793.
- 17 M. Galiova, J. Kaiser, K. Novoty, O. Sanek, L. Reale, R. Malina, K. Palenskova, M. Liska, V. Cudek, V. Kanicky, V. Otruba, A. Poma, A. Tucci, *Spectrochim. Acta Part B*, 2007, **62**, 1597.
- 18 J. Kaiser, M. Galiova, K. Novotny, R. Cervenska, L. Reale, J. Novotny, M. Liska, O. Samek, V. Kanicky, A. Hrdlicka, K. Stejskal, V. Adam, R. Kizek, *Spectrochim. Acta Part B*, 2009, **64**, 67.

## Referencias

- 19 J. Kaiser, G. Samek, L. Reale, M. Liska, R. Malina, A. Ritucci, A. Poma, A. Tucci, F. Flora, A. Lai, L. Mancini, G. Tromba, F. Zanini, A. Faenov, T. Pikuz, G. Cinque, *Microsc. Res. Tech.*, 2007, **70**, 147.
- 20 B. Hettinger, V. Hohreiter, M. Swingle, D. W. Hahn, *Appl. Spectrosc.*, 2006, **60**, 237.
- 21 V. Hohreiter, A. J. Ball, D. W. Hahn, *J Anal Atom Spectroms*, 2004, **19**, 1289.
- 22 V. Spizzichino, Valeria, R. Fantoni, *Spectrochim. Acta Part B*, 2014, **99**, 201-209.
- 23 A. Giakoumaki, K. Melessanaki, D. Anglos, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, **387**, 749.
- 24 A. Staicu, I. Apostol, A. Pascu, I. Urzica, M. L. Pascu, V. Damian, *Optics and laser technology*, 2016, **77**, 187-192.
- 25 A. Paladini, F. Toschi, F. Colosi, G. Rubino, P. Santoro, *Applied physics a-materials science & processing*, 2015, **118**, 131-138.
- 26 F. Madkour, H. Imam. K. Elsayed, G. Meheina, *Periodico di mineralogía*, 2015, **84**, 107-121.
- 27 J. Anzano, J. Gutierrez, M. Villoria, *Anal. Lett.*, 2005, **38**, 1957.
- 28 J. Anzano, R. Lasheras, B. Bonilla, E. Cunya, J. Beguera, J. Casas, *Anal. Lett.* 2009, **42**, 1509.
- 29 J. Anzano, M. Villoria, I. Gornushkin, B. Smith, J. Winefordner, *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.*, 2002, **47**, 134.
- 30 B. G. Oztotark, M. A. Sinmaz, F. Tulek, *Appl. Phys. A-mater. Sci. Process.*, 2016, **122**, nº 5, nº artículo 557.
- 31 S. S. Rai, N. K. Rai, A. K. Rai, U. C. Chattopadhyaya, *Spectrosc. Lett.*, 2016, **49**, 57-62.
- 32 S. Awasthi, R. Kumar, G. K. Rai, A. K. Rai, *Optics and lasers in engineering*, 2016, **79**, 29-38.
- 33 Tesis Ing. Vásquez 2009 Distrib. geoquímica Tierras Raras Perú Central.
- 34 A. M. Pollard, C. Batt, B. Stern, S. M. M. Young, *Analytical Chemistry In Archaeology*, Cambridge University Press: Cambridge, 2007.
- 35 M. C. Bruzzoniti, E. Mentasti, C. Sarzanini, *Anal. Chim. Acta*, 1997, **353**, 239-244.
- 36 F. Burriel Martí, F. Lucena Conde, S. Arribas Jimeno & J. Hernández Méndez, *Química Analítica cuantitativa*. (5ª Edición) Madrid: Thomson Editores Spain, 2008, 578-697.
- 37 H. Im, Y. Jeong, Y. Cho, J. Kang, K. Song, *Electrochemistry*, 2009, **77**, 670.
- 38 J. S. Kumar, K. Pavani, A. M. Babu, N. K. Giri, S. B. Rai, L. R. Monthly, *J Lumin*, 2010, **130**, 1916.
- 39 L. Wang, L. Ni, *J. Coord. Chem*, 2012, **65**, 1475.
- 40 J. J. Friel, CE. Lyman, *Microsc. Microanal.*, 2006, vol 12, 2–25.
- 41 S. Bernard, K. Benzerara, O. Beyssac, G. Brown, LG. Stamm, *Review of Palaeobotany and Palynology*, 2009, **56**, 248–261.
- 42 U. Bergmann, R. Morton, P. Manning, W. Sellers, S. Farrar, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2010, **107**, 9060–9065.

## Referencias

- 43 J.I Canudo, J.M. Gasca, M. Aurell, A. Badiola, H.-A. Blain, P. Cruzado-Caballero, D. Gómez-Fernández, M. Moreno-Azanza, J. Parrilla, R. Rabal-Garcés, J.I. Ruiz-Omeñaca, *Journal of Iberian Geology*, 2010, **36**, 205-224.
- 44 X. Murelaga, J. I. Canudo, *Geogaceta*, 2008, **38**, 51-54.
- 45 P. Cruzado-Caballero, J. I. Canudo, M. Moreno-Azanza, J. I. Ruiz-Omeñaca, *Jornual of Vertebrate Paleontology*, 2013, **33**, 1367-1384
- 46 M. Martin, R. C. Martin, S. Allman, D. Brice, A. Wymore, N. Andre, *Spechtrochim. Acta Part B*, 2015, **114**, 65-73.
- 47 K. M. Abedin, A.F.M.Y. Haider, M.A. Rony, Z.H. Khan, *Optics & Laser Technology*, 2010, **43**, 45-49.
- 48 R. J. Lasheras, C. Bello-Gálvez, J. M. Anzano, *Spectrochim. Acta Part B*, 2013, **82**, 65-70.

# Anexos

## **Láseres: riesgos en su utilización**

Laboratorio Láser-UZ

### **Introducción**

La gran variedad de láseres que se fabrican en la actualidad, y sus diferentes características de emisión en función del tipo de aplicación, hace en ocasiones difícil, identificar la existencia de un potencial riesgo laboral y la adopción de las medidas preventivas más apropiadas.

Esta nota técnica tiene por objeto definir brevemente las características más importantes de los láseres, introduciendo al lector en los posibles riesgos que pueden derivarse de su utilización y cómo identificarlos sin recurrir a medidas de exposición.

### **Definición**

Los láseres son dispositivos que producen y amplifican un haz de radiación electromagnética en el intervalo de longitudes de onda de 200 nanómetros a 1 milímetro, como resultado de una emisión estimulada controlada.

El haz de radiación obtenido de esta forma tiene tres propiedades que lo diferencian de la radiación obtenida de fuentes convencionales.

Es monocromático (de una longitud de onda concreta), es coherente (todas las ondas electromagnéticas coinciden en fase) y se emite en una dirección determinada (con muy pequeña divergencia angular, de forma que la dispersión del haz no es significativa respecto a su longitud).

### **Elementos de un haz láser**

Un láser se compone básicamente de tres elementos: sistema de bombeo, medio activo y cavidad óptica.

El sistema de bombeo es el encargado de suministrar energía al medio activo, donde se va a producir la radiación, esta radiación se amplificará por reflexiones sucesivas en los espejos de la cavidad óptica. Combinando las distintas variaciones de estos tres elementos, se han desarrollado láseres de muy diferentes características que permiten su utilización en múltiples aplicaciones. En la figura 1 se expone el esquema de una láser He-Ne.

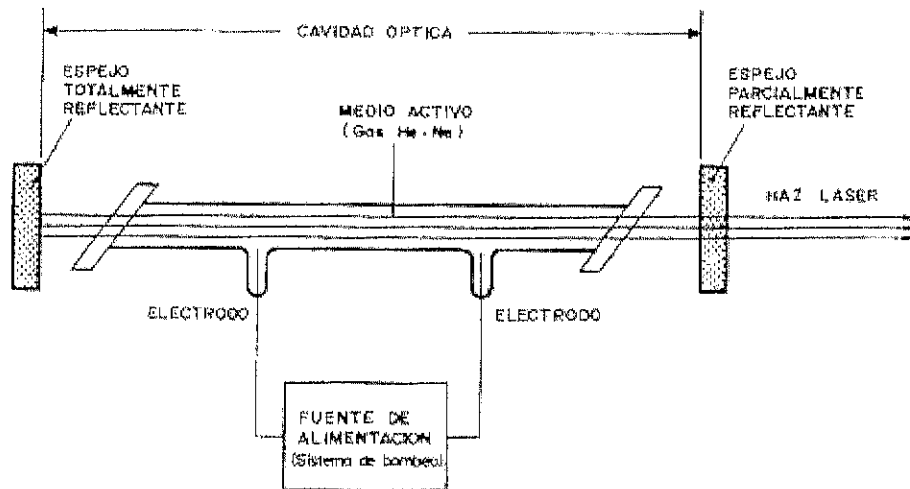


Fig. 1: Esquema de un láser He-Ne

## Características de un haz láser

Un haz láser estará perfectamente definido si conocemos su:

- Longitud de onda de emisión.
- Duración de la emisión.
- Potencia o energía del haz.
- Diámetro del haz.
- Divergencia.

La capacidad de un láser para producir un riesgo vendrá determinada principalmente por los tres primeros factores: longitud de onda, duración o tiempo de exposición y potencia o energía del haz.

### Longitud de onda

Según su definición un haz láser puede emitirse en la región visible del espectro (400-700 nm), en la región ultravioleta (200-400 nm) o en la región infrarroja (700-10<sup>6</sup> nm), siendo obviamente invisible en los dos últimos casos.

La longitud de onda ( $\lambda$ ) de la radiación emitida por un láser depende de la composición química del medio activo o medio "laseante". Dependiendo del tipo de compuesto utilizado se producirán una o varias líneas de emisión a longitudes de onda concretas. Los láseres cuyo medio activo es un colorante son una excepción ya que en ellos se puede variar la  $\lambda$  de salida dentro de un cierto intervalo. Se dice entonces que son láseres sintonizables.

### Duración

La salida del haz láser, puede ser de dos formas: onda continua ( $t > 0,25$  s), o Impulsos o tren de impulsos ( $t < 0,25$  s), dependiendo de la forma en que el sistema de bombeo aporta la energía al medio activo.



## Potencia o energía

La potencia de salida de los láseres varía mucho de unos tipos de láser a otros. Los láseres continuos se caracterizan por su potencia máxima de salida (medida en vatios), mientras que los láseres de impulsos se caracterizan por su energía total por pulso (medida en julios), debiéndose conocer además la potencia pico, la duración del pulso y la frecuencia de repetición del pulso.

Existen varias técnicas para provocar pulsos muy cortos (ns a ps) obteniendo potencias de pico muy altas, (se puede llegar hasta los MW o GW) destacando entre ellas Q-Switch y Mode locking.

**NOTA:** Para describir un láser, generalmente se cita el **medio activo** seguido de la **duración del pulso** y de su potencia máxima de salida o de su **energía** total/pulso. Por ejemplo un láser He-Ne CW de 5 mW será un láser cuyo medio activo es He-Ne, que emite radiación visible de forma continua con una potencia media de 5 mW.

Otro ejemplo: un láser Nd-YAG 150 mJ/10 ns, es un láser cuyo medio activo es un granate de ytrio y aluminio dopado con neodimio, que emite pulsos de radiación IR de 150 mJ con una duración de cada pulso de 10 nanosegundos.

## Efectos biológicos

Los órganos que pueden resultar dañados en una exposición a radiación láser son los ojos y la piel. La gravedad de la lesión dependerá de la longitud de onda del láser y del nivel de exposición alcanzado, que es función de la potencia o energía del láser y del tiempo de exposición.

En los ojos, el tipo de lesión producida varía con la longitud de onda de la radiación:

- La radiación visible (400-700 nm) y la de infrarrojo-A (700-1400 nm) pueden atravesar los diferentes tejidos que componen el ojo (córnea, humor acuoso, cristalino, humor vítreo) y alcanzar la retina, produciendo en ella una lesión térmica o fotoquímica. Debido a que la córnea actúa como una lente convergente, cuando el ojo esté focalizando un haz láser la lesión se producirá en la fovea o mácula, deteriorando la función visual a veces de forma irreversible. Si no se está focalizando el haz láser, tendremos una lesión periférica en la retina que puede llegar a pasar inadvertida, detectándose en una revisión oftalmológica.
- La radiación ultravioleta-A (315-400 nm) es absorbida en un alto porcentaje por el cristalino, siendo la lesión predominante las cataratas.
- Las radiaciones UV-B (280 a 315 nm), UV-C (200 a 280 nm), IR-B (1.4 a 3.0  $\mu$ m) e IR-C (3.0  $\mu$ m a 1 mm), son detenidas y absorbidas mayoritariamente por la córnea, produciéndose respectivamente fotoqueratitis (UV) o quemadura corneal (IR).

En la figura 2 se puede ver una sección simplificada del ojo humano en el que se indican sus elementos más importantes.

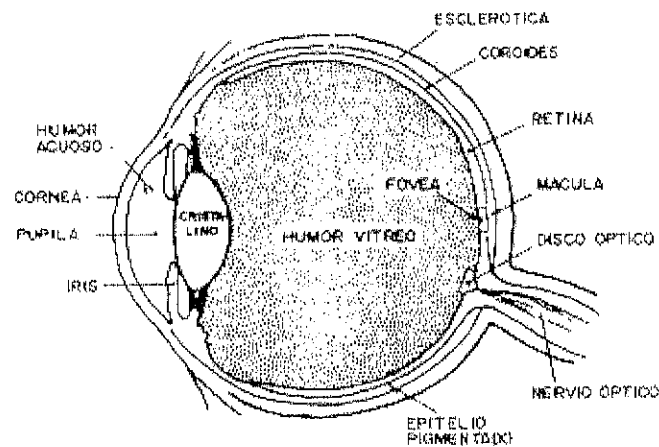


Fig. 2: Sección de un ojo humano

En el caso de la piel, la profundidad de penetración de un haz láser variará también con la longitud de onda, pero la reacción normal cuando hay una sobreexposición será una quemadura más o menos profunda, que con el tiempo puede regenerar (véase figura 3.)

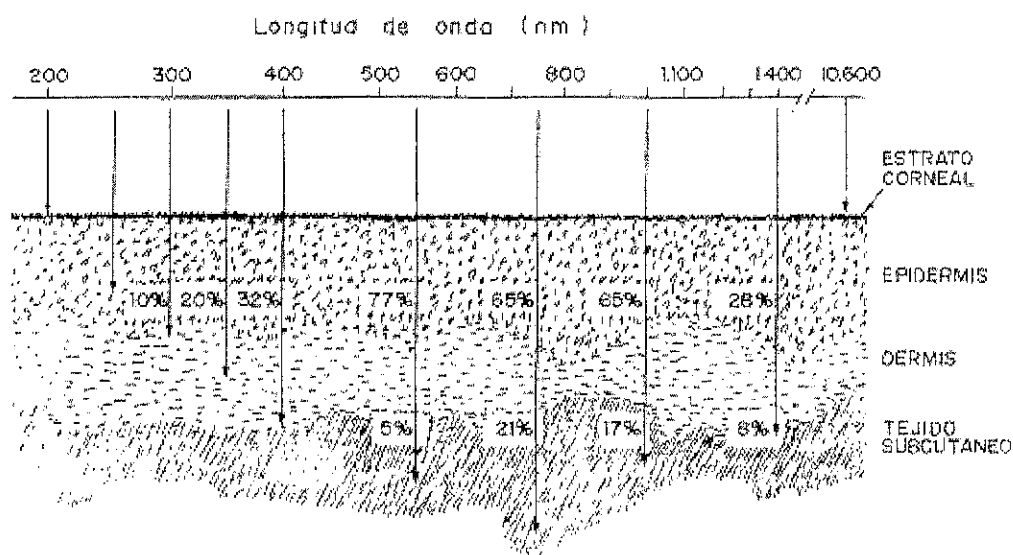
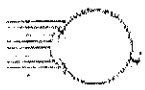






Fig. 3: Penetración de la radiación óptica en la piel a diferentes longitudes de onda

En la Tabla 1 se puede ver un resumen de la variación de los efectos biológicos para las diferentes bandas espectrales.

REGION DEL ESPECTRO (CIE)	ABSORCION DEL OJO	MAXIMA ABSORCION EN	LESION PRODUCIDA	EJEMPLO DE LASERES REPRESENTATIVOS
UV C y UV-B 200 a 315 nm		Córnea	Fotokeratitis	Ar - argón (193 nm) Kr - kriptón (248 nm)
UVA 315 a 400 nm		Cristalino	Catarata fotoquímica	He-Cd (325 nm) Xe - xenón (330 nm) N <sub>2</sub> (337.1 nm)
Visible 400 - 780 nm		Retina	Lesiones químicas fotoquímicas y térmicas	He-Cd (441.6 nm) Ar - (varias líneas) Kr - (varias líneas) He-Ne (632.8 nm)
IR A 780 - 1400 nm		Retina	Lesión térmica en la retina	CO <sub>2</sub> (950 nm) Nd: YAG (1064.5 nm)
IR B y IR C 1400 nm a 1 mm		Córnea	Catarata térmica y queratitis corneal	GaAs (850 nm) Nd: YAG (1064.5 nm)

## Otros factores de riesgo

Existen otros factores distintos a la propia radiación láser, que pueden ser inherentes a la utilización de ciertos láseres, y dependen del tipo de láser utilizado, los materiales empleados y el proceso realizado. Entre ellos se puede citar:

### Contaminación atmosférica

Producida por el material vaporizado por el láser, gases procedentes de sistemas láser con circulación de gas de subproductos de reacciones (p. ej. Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, CNH, F<sub>2</sub>), o gases o vapores procedentes de agentes criogénicos.

### Riesgos de radiación colateral

Puede haber un riesgo potencial producido por la radiación UV, o por la radiación Visible y de IR próximo, asociados a los sistemas de bombeo, (p. ej. lámparas de destello), cuya radiancia puede ser suficiente para producir un daño por exposición crónica.

### Riesgos eléctricos

La mayoría de los láseres que utilizan altas tensiones (>1 kV) y los láseres pulsados, son especialmente peligrosos por la energía acumulada en las baterías de condensadores. La seguridad eléctrica de los láseres está recogida en la norma CEI 820.

### Refrigerantes criogénicos

Los líquidos criogénicos, pueden causar quemaduras y su manipulación exige precauciones especiales.

## Otros riesgos

Tales como explosión de una batería de condensadores o de un sistema de bombeo óptico durante el funcionamiento de algunos sistemas láser de gran potencia. También pueden producirse partículas volantes durante las operaciones de corte, perforado y soldadura y reacciones explosivas de los reactivos de un láser químico o de otros gases usados dentro del laboratorio.

## Unidades de medida de una exposición a radiación láser

Como el efecto biológico de una radiación incidente sobre un tejido depende de la energía absorbida por unidad de superficie absorbente, la exposición a radiación láser "directa" se medirá en términos de **irradiancia** (láseres continuos) o de **exposición radiante** (láseres de impulsos).

Cuando la visión de la fuente no es puntual, o se trata de una visión de reflexión difusa de un haz, hay que tener en cuenta además la radiación por unidad de ángulo sólido de emisión (sr), utilizándose entonces la **radiancia** (láseres continuos) o la **radiancia integrada** (láseres de impulsos).

Estas unidades están definidas por la norma CEI-825-84 como sigue:

### Irradiancia

Flujo radiante por unidad de superficie receptora. Se representa por  $E$  y se mide en  $W/cm^2$ .

### Exposición radiante

Representa la energía total incidente por unidad de superficie receptora. Se mide en  $J/cm^2$ . Se utiliza para medir la cantidad de energía que llega a un receptor cuando la fuente es pulsada.

### Radiancia

Potencia radiante de una superficie emisora de radiación por unidad de superficie y por unidad de ángulo sólido. Símbolo:  $L$ ; Unidades:  $W \cdot sr^{-1} \cdot m^{-2}$ .

### Radiancia integrada

Es la integral de la radiancia durante un tiempo de exposición determinado, expresada como energía radiante por unidad de área de la superficie emisora y por unidad de ángulo sólido de emisión. Unidades:  $J \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1}$ .

## Clasificación de los láseres

Los láseres no forman un solo grupo al cual se apliquen límites de seguridad comunes, ya que los riesgos que se derivan de su uso varían notablemente. Ello es debido a los amplios intervalos posibles para la longitud de onda, la

potencia o energía y las características de emisión continua o de impulsos de un haz láser.

Una forma de simplificar el problema es agruparlos en una clasificación según su grado de peligrosidad, y de ello se han encargado los diversos organismos relacionados con la seguridad láser, entre ellos el CEI (Comité Electrónico Internacional), el ANSI (American National Standard Institute) y el BRH (Bureau of Radiological Health); aunque estas clasificaciones no coinciden en su totalidad, son bastantes similares.

Exponemos aquí de forma resumida la clasificación de la norma CEI-825-1984, que agrupa los láseres en 4 clases generales, especificando para cada uno de ellos los **límites de emisión accesibles** (LEAs) o niveles de emisión accesible máximos permitidos dentro de una clase determinada. (Tablas I a IV de la Norma CEI-825-84).

Las tablas clasificatorias de la norma CEI-825-1984 están basadas en el criterio de la **exposición máxima permisible** (EMP), definida como nivel de radiación láser al que, en circunstancias normales pueden exponerse las personas sin sufrir efectos adversos. Los niveles de EMP representan el nivel máximo al que es posible exponer los ojos o la piel sin que se produzcan lesiones inmediatas ni después de un periodo prolongado de tiempo. Se utilizan como guía en el control de exposiciones, pero se recomienda que, en cualquier caso, la exposición a radiación láser sea la mínima posible.

### Clase 1

Láseres intrínsecamente seguros (nunca se sobrepasa el nivel de EMP, o los que son seguros debido a su diseño.

### Clase 2

Láseres de poca potencia de salida que emiten radiación visible (400-700 nm) y que pueden funcionar en modo continuo o pulsado. La potencia o energía de estos sistemas está limitada a los LEAs de la Clase 1 para duraciones de exposición de hasta 0,25 s.

Para un láser continuo, el límite es de 1 mW.

### Clase 3A

Láseres cuya potencia de salida es hasta 5 mW (emisión continua) o cinco veces el LEA de la clase 2 (emisiones pulsadas o repetitivas), para la región espectral 400-700 nm. La irradiancia en cualquier punto del haz visible no debe sobrepasar los  $25 \text{ Wm}^{-2}$ . Para otras regiones espectrales la radiación láser no debe sobrepasar cinco veces el LEA de la clase 1, ni superar la irradiancia ni la exposición radiante de la correspondiente tabla de la norma CEI.

**NOTA:** La visión directa de un haz láser de la Clase 3A con ayudas ópticas, puede ser peligrosa. Para láseres que emiten en el visible, la protección del ojo

desnudo se produce mediante reflejos de aversión, incluyendo el parpadeo.

### **Clase 3B**

Láseres que pueden emitir radiación visible y/o invisible a niveles que no sobrepasen los LEAs especificados en la Tabla IV de la Norma CEI.

Los láseres continuos no pueden sobrepasar los 0,5 W y la exposición radiante de los láseres pulsados debe ser menor de  $105 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ .

**NOTA:** La visión directa del haz es siempre peligrosa. La visión de radiación láser pulsada desenfocada por reflexión difusa no es peligrosa y, en ciertas condiciones, los haces láser continuos pueden verse sin ningún peligro mediante un reflector difuso.

Estas condiciones son las siguientes: distancia mínima de 13 cm y tiempo máximo de 10 s.

### **Clase 4**

Son láseres de gran potencia, cuya potencia de salida sobrepase los LEAs especificados para la Clase 3B.

**NOTA:** Los láseres visibles e IR-A de la Clase 4 pueden producir reflexiones difusas peligrosas. Pueden causar lesiones en la piel y constituir peligro de incendio. Su uso requiere una precaución extrema.

El proceso de clasificación de un láser es competencia directa del fabricante, pero si el sistema se modifica con cualquier accesorio, el láser debe ser clasificado de nuevo.

Para ilustrar gráficamente la relación entre unas y otras clases, se expone en la figura 4 la clasificación para láseres de emisión continua dada por el Bureau of Radiological Health (BRH) en 1978).

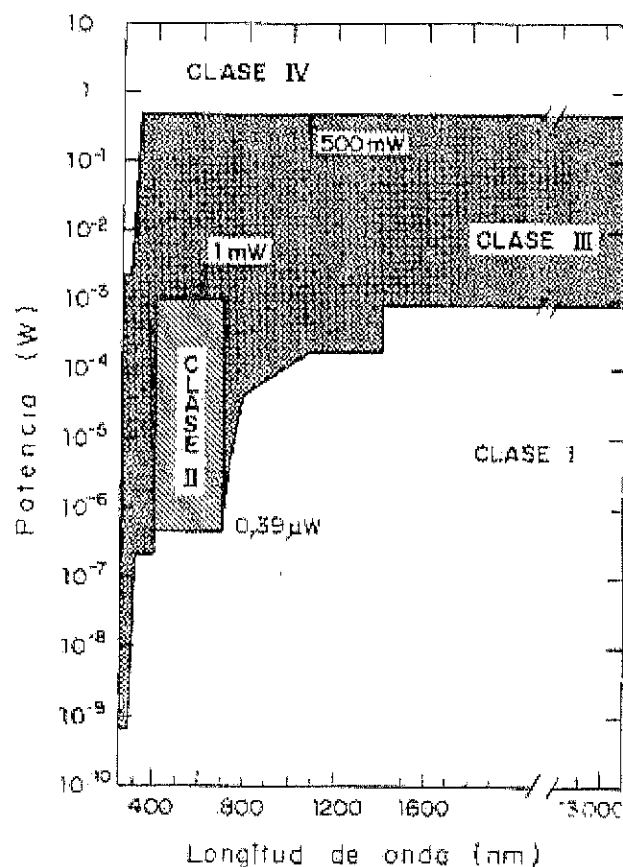


Fig. 4: Clasificación de láseres de emisión continua del BRH en 1978

## Etiquetado

Cada sistema láser deberá llevar de forma permanente y en lugar visible una o más etiquetas de aviso, según la Clase o grupo de riesgo al que pertenezca.

Junto con la señal triangular de advertencia con el símbolo de peligro por radiación láser, cada equipo llevará en lugar visible otras etiquetas rectangulares con frases de advertencia que permitirán al usuario conocer el potencial riesgo al que se expone, y cómo evitarlo.

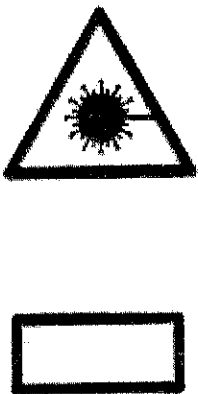
	CLASE 1	PRODUCTO LASER CLASE 1
	CLASE 2	RADIACION LASER. NO MANTENGA LA VISTA EN EL HAZ. PRODUCTO LASER CLASE 2.
	CLASE 3A	RADIACION LASER. NO MANTENGA LA VISTA EN EL HAZ NI LO MIRE DIRECTAMENTE CON INSTRUMENTOS OPTICOS. PRODUCTO LASER CLASE 3A.
	CLASE 3B	RADIACION LASER. EVITE LA EXPOSICION AL HAZ. PRODUCTO LASER CLASE 3B.
	CLASE 4	RADIACION LASER. EVITE LA EXPOSICION OCULAR O LA PIEL A RADIACIONES DIRECTAS O DIFUSAS. PRODUCTO LASER CLASE 4.
	ABERTURA LASER	EVITAR LA EXPOSICION. SE EMITE RADIACION LASER POR ESTA ABERTURA.
	PANELES DE ENCLAVAMIENTO	PRECAUCION. RADIACION LASER EN CASO DE APERTURA Y DESACTIVACION DE BLOQUEOS DE SEGURIDAD.

Fig. 5: Etiquetas y frases normalizadas según CEI-825 para los riesgos láser

Cada producto láser (excepto los de la Clase 1) deberá describirse en una etiqueta explicativa citando la potencia máxima de la radiación, la duración del impulso (si procede) y la longitud o las longitudes de onda emitidas.

Si la longitud de onda del láser **no** está entre 400 y 700 nm, se modificará el texto para que diga "Radiación láser invisible", si el láser emite a la vez radiación visible e invisible, se hará constar igualmente en la etiqueta.

La norma CEI-825 fija también requisitos de información a los fabricantes, que deben proporcionar al usuario un manual de instrucciones para el montaje, mantenimiento y utilización de un modo seguro, incluyendo las precauciones que hay que tomar para evitar exposiciones a radiaciones láser peligrosas en condiciones normales o accidentalmente.

## Medidas de control

La utilización segura de los equipos láser exige que la seguridad esté integrada en el diseño de los mismos. Las exigencias de seguridad varían según la clase a que pertenezca el láser y están dirigidas a reducir el nivel de exposición del usuario hasta la EMP aplicable a cada caso, y a protegerlo de los otros riesgos inherentes a su utilización, por ello sólo es necesario adoptar medidas de control hasta que se alcance el nivel de EMP aplicable o un nivel inferior.

La EMP no es un valor fijo sino que depende de múltiples factores, entre ellos la longitud o longitudes de onda de emisión, posible efecto aditivo, tiempo de exposición, tipo de emisión (continua, de impulsos o repetitivamente pulsada), tipo de exposición ocular (directa, por reflexión difusa, fuente extensa), exposición de la piel, etc. Para su cálculo remitimos a la norma CEI-825, Sección 3, punto 13.



Un láser debidamente clasificado y etiquetado, complementado con un manual de instrucciones donde se describan los métodos de trabajo y precauciones de seguridad, debe proporcionar al usuario la información necesaria para proteger el potencial riesgo aplicando los controles apropiados para cada clase especificados en la norma CEI 825.

Las medidas de control pueden dividirse en tres grupos:

### **Controles técnicos**

Se aplican sobre el láser; podemos citar entre otros la utilización de una carcasa protectora, conectores de enclavamiento a distancia, llave de control, obturador o atenuador del haz, señales de aviso, indicadores de emisión visibles o audibles, recintos cerrados o áreas acotadas, confinamiento de los haces, etc.

### **Controles administrativos**

Se aplican sobre el ambiente en que se utiliza el láser, cuando no son suficientes los controles técnicos. Podemos citar entre otros la designación de un responsable de seguridad láser, la limitación en el uso de los láseres, la formación de los usuarios, las etiquetas y señales de aviso, la limitación de entrada a personas autorizadas, etc.

### **Protección personal**

Debe reducirse al mínimo mediante la adopción de controles técnicos y administrativos. No obstante, las personas expuestas a radiaciones láser potencialmente peligrosas (Clase 3B y 4) deben utilizar la protección personal adecuada, en este caso gafas y/o ropa protectora.

**NOTA:** Durante la redacción de esta NTP, se ha votado afirmativamente la norma europea EN 60 825, basada en la norma CEI 825 1ª ed. (1984) más la 1ª enmienda y las modificaciones comunes del CENELEC. La EN 825 será anunciada por los Estados miembros de la CE el 1.9.91, entrando en vigor el 1.3.92 (puede variar).

### **Bibliografía**

(1) SLINEY, D. WOLBARSH, M.C  
**Safety with lasers and other optical sources**  
New York, Plenum Press, 1980

(2) CEI 825  
**Radiation safety of laser products, equipment, classification, requirements and users guide**  
1984

(3) GOLDMAN, J. al.  
**Optical radiation, with particular reference to lasers**, en SUESS M.J. "Nonionizing radiation protection"  
WHO 1982. WHO Regional Publications, European Series nº10

(4) SLINEY, D

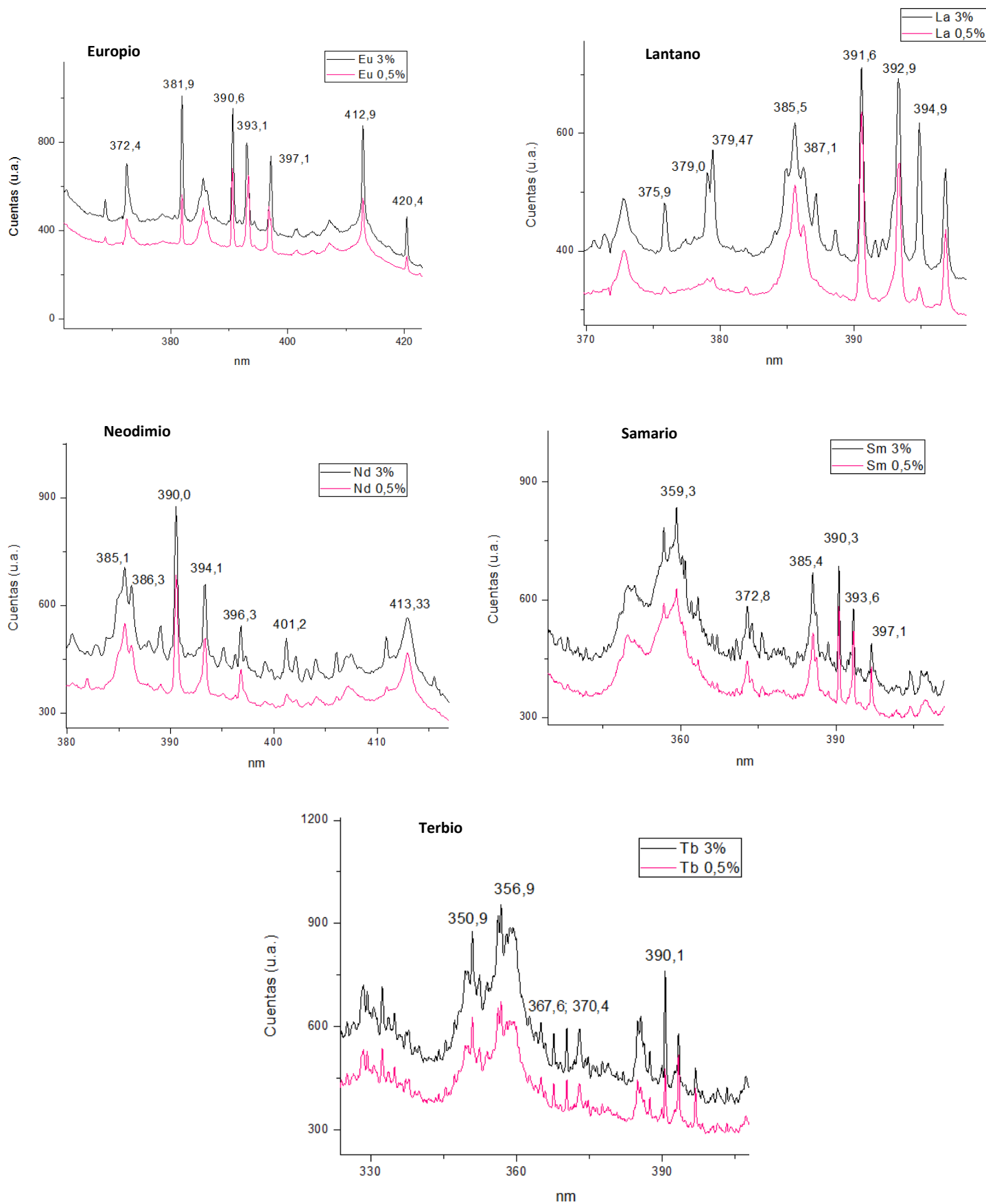
Laser Safety, en WEBER, M.J. ed., "Handbook of laser science and technology", vol. 1.  
CRC Press, 1982

(5) RUPÉREZ, MJ

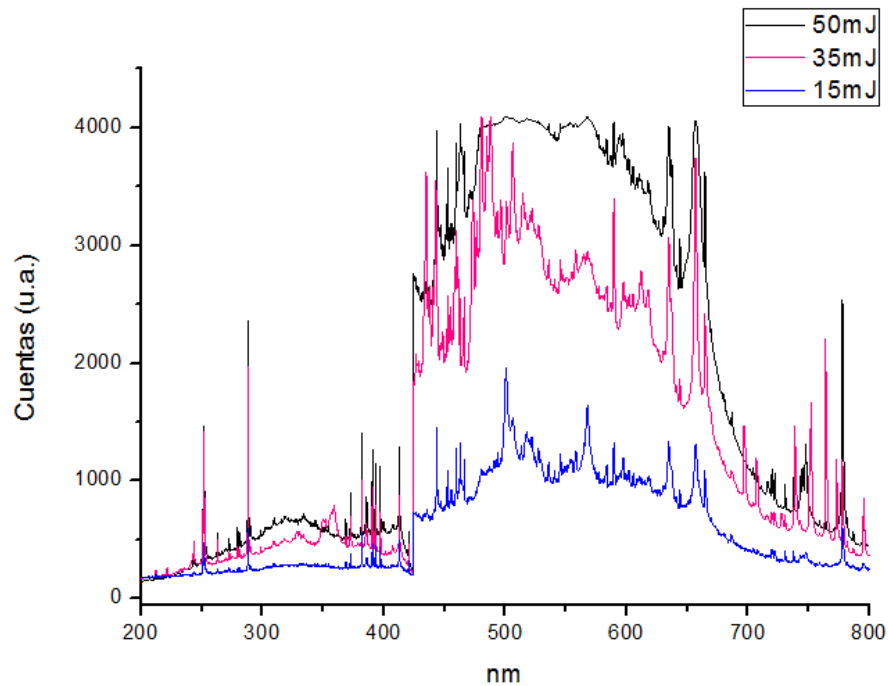
El láser, riesgos y medidas preventivas, en "Radiaciones No Ionizantes. Prevención de Riesgos"  
Madrid, INSHT, 1988



## Anexo 2. Identificación de líneas



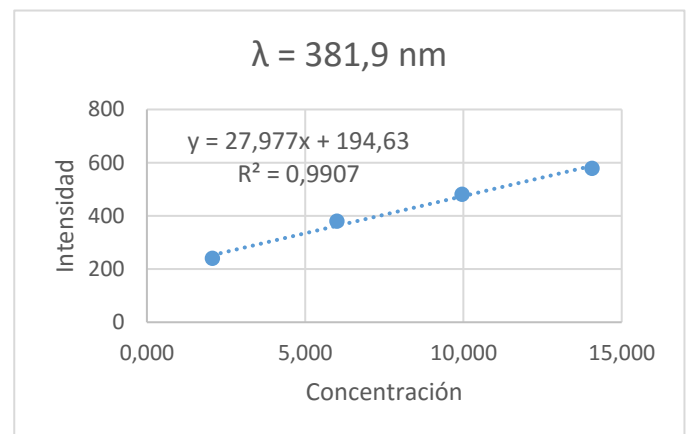
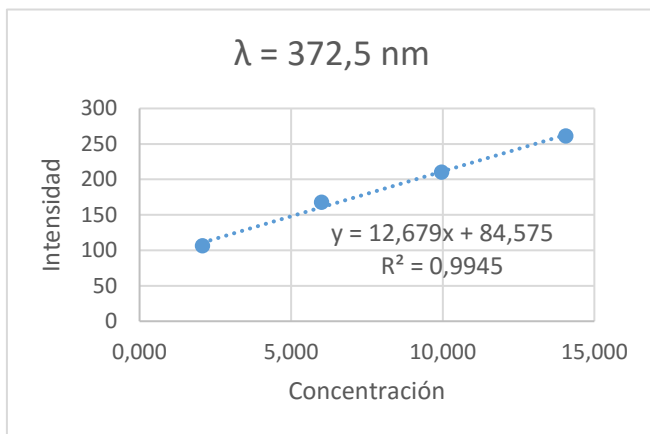
### Anexo 3. Optimización de sistemas

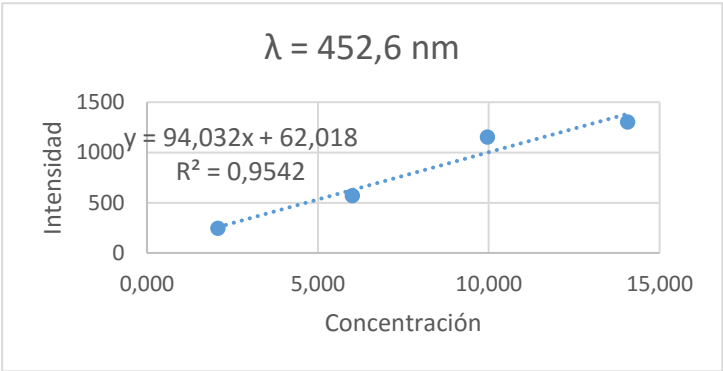
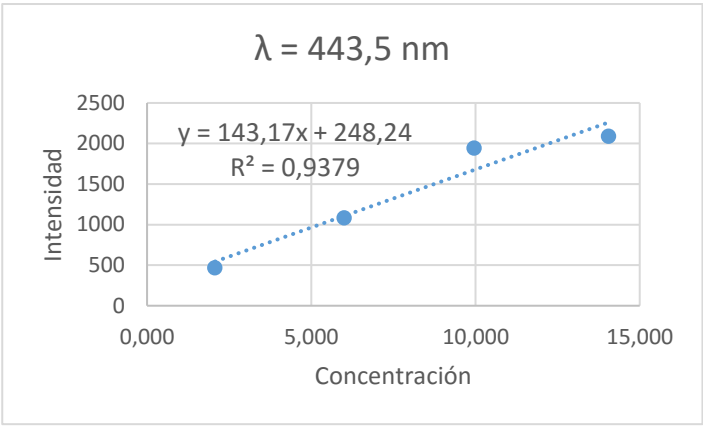
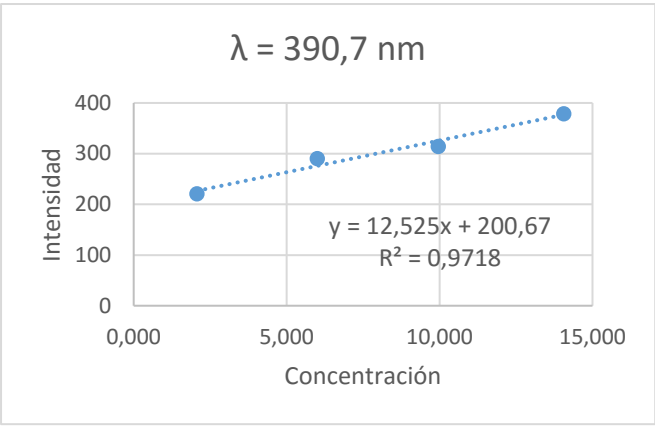


Comparación espectros a distintas energías – Sistema  $\mu$ -LIBS

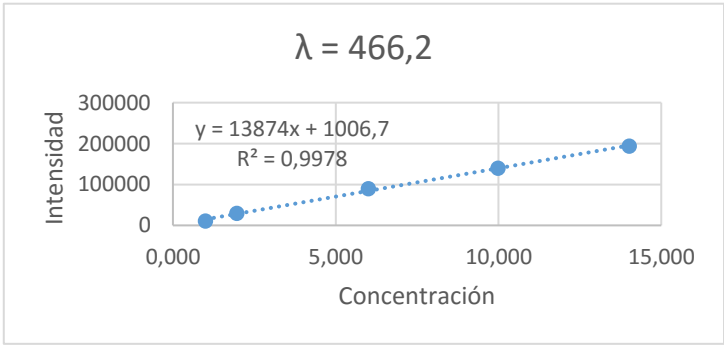
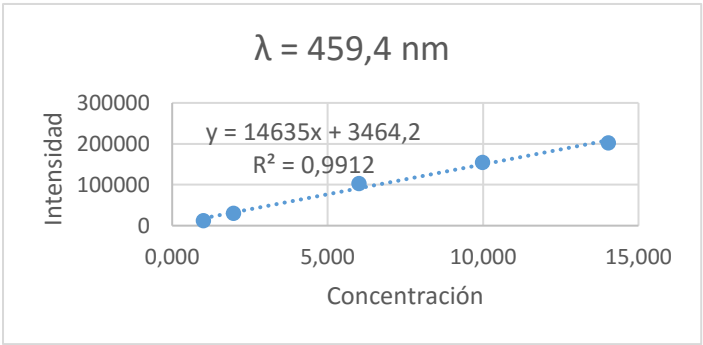
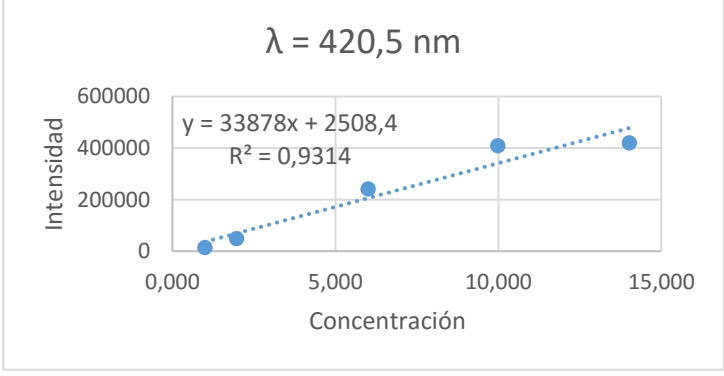
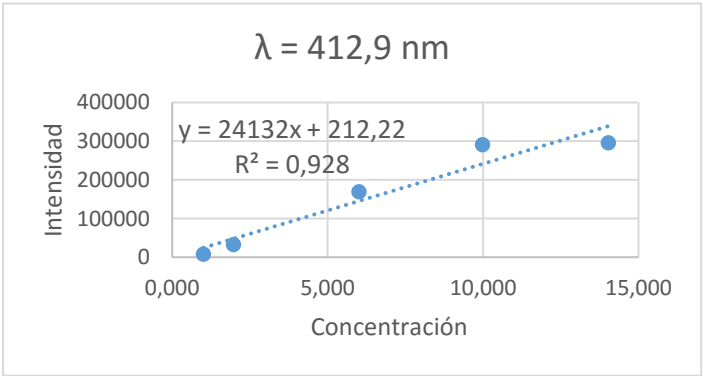
### Anexo 4. Curvas de calibrado de Eu

#### Sistema $\mu$ -LIBS

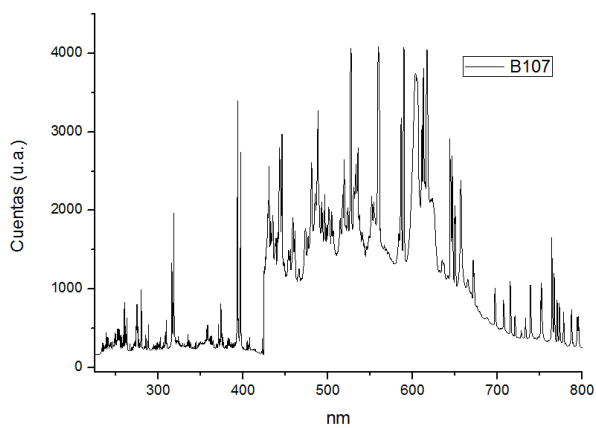




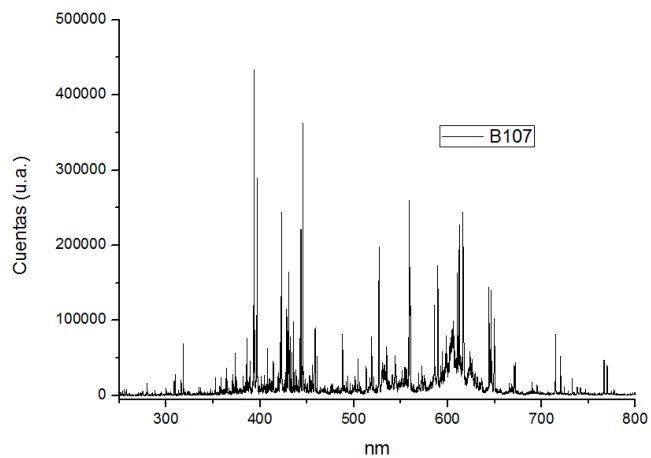
**Sistema LIBS-Echelle**



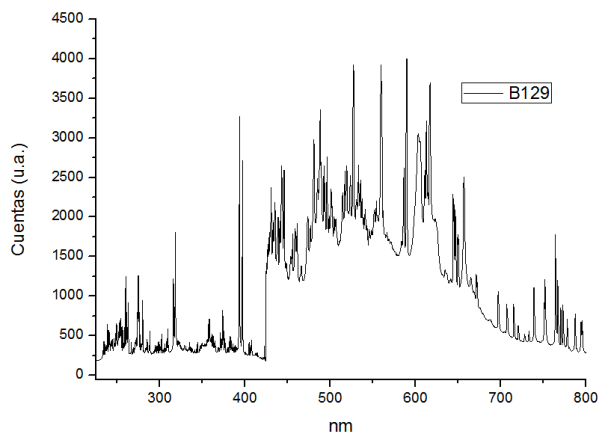
**Muestra B107 – Sistema  $\mu$ -LIBS**



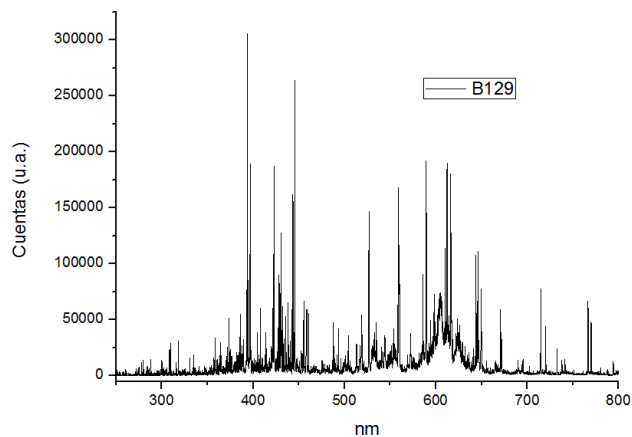
**Muestra B107 – Sistema LIBS-Echelle**



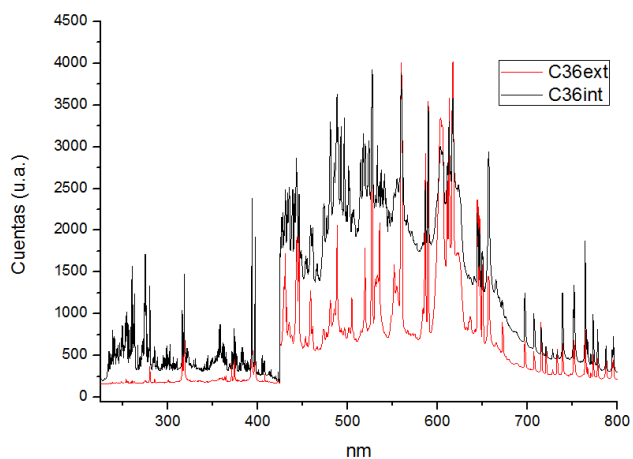
**Muestra B129 – Sistema  $\mu$ -LIBS**



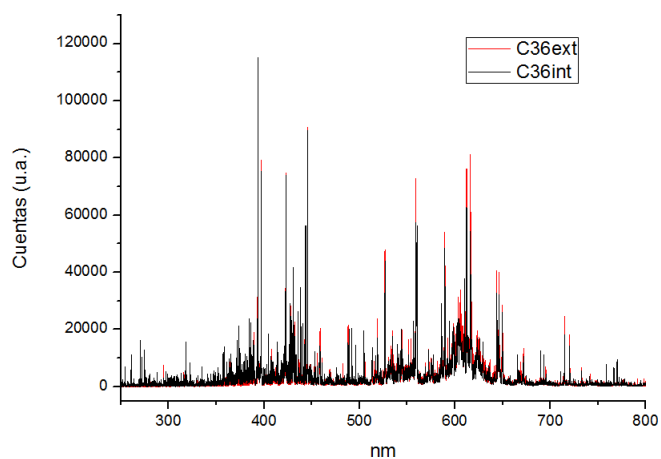
**Muestra B129 – Sistema LIBS-Echelle**



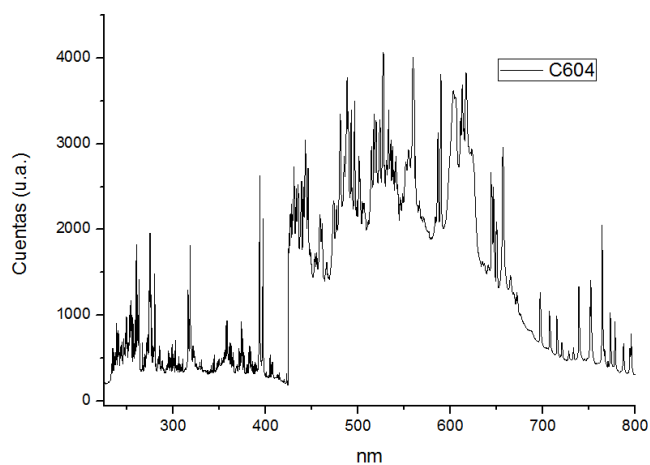
**Muestra C36 – Sistema  $\mu$ -LIBS**



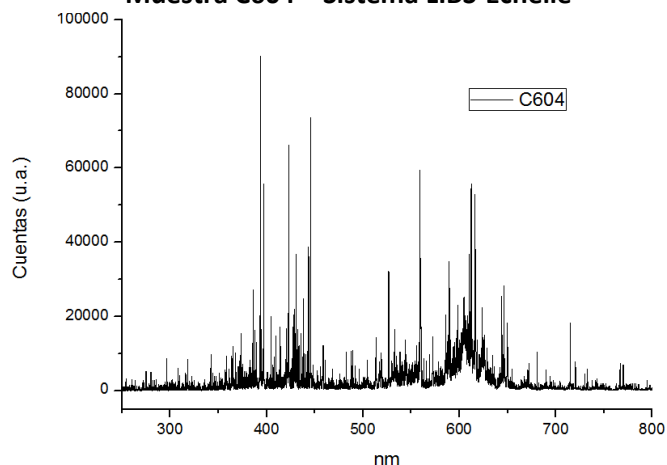
**Muestra C36 – Sistema LIBS-Echelle**



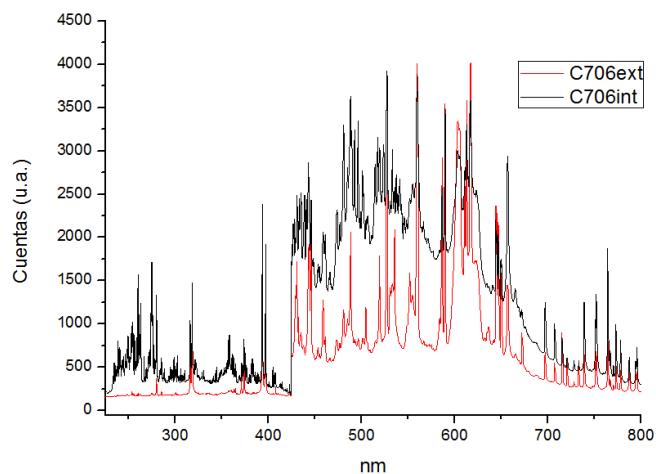
**Muestra C604 – Sistema  $\mu$ -LIBS**



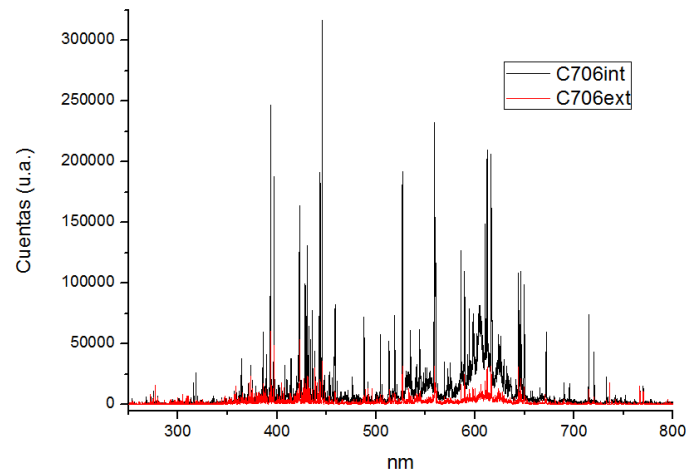
**Muestra C604 – Sistema LIBS-Echelle**



**Muestra C706 – Sistema  $\mu$ -LIBS**

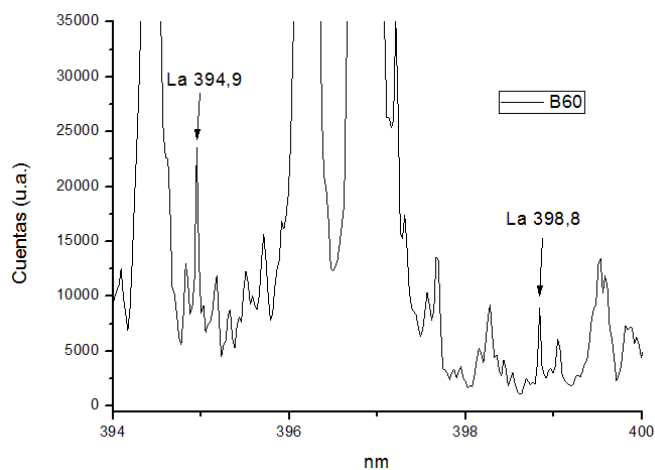


**Muestra C706 – Sistema LIBS-Echelle**

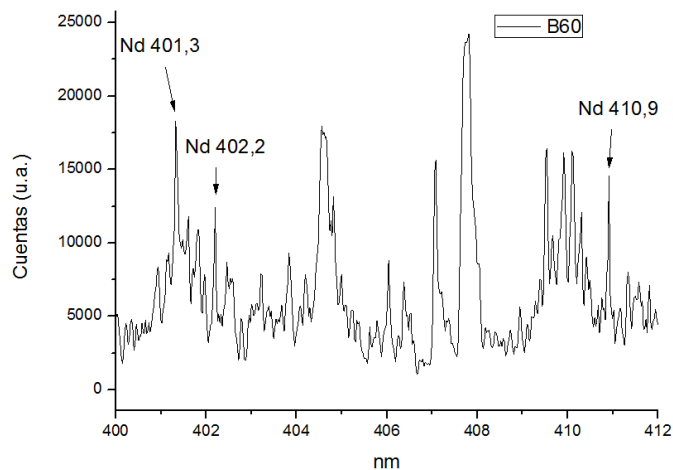


## Anexo 6. Identificación lantánidos en muestras

**Muestra CB60 – Lantano**

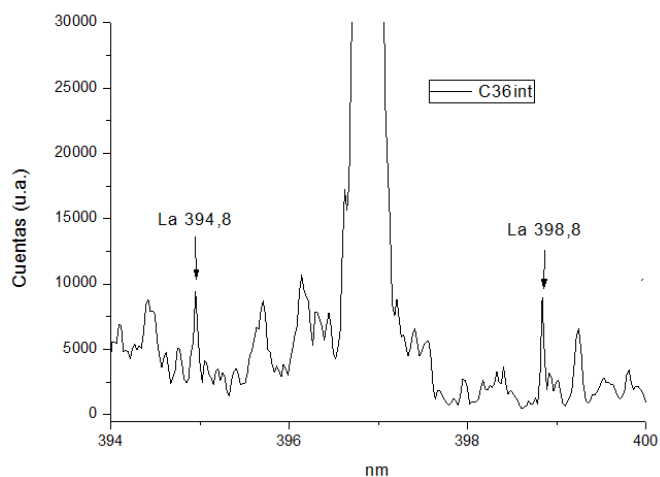


**Muestra CB60 – Neodimio**

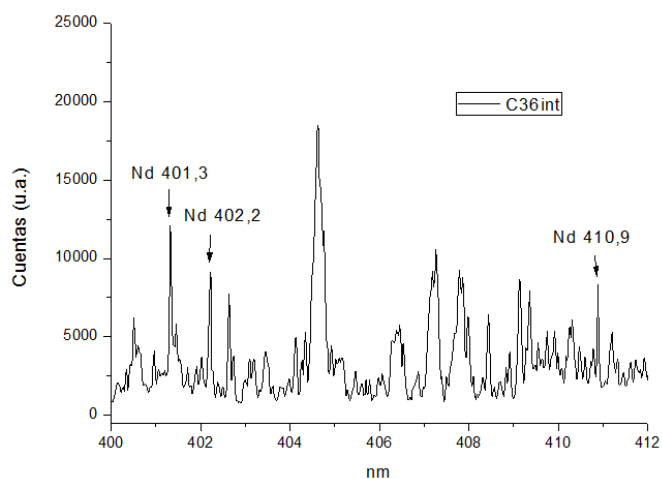




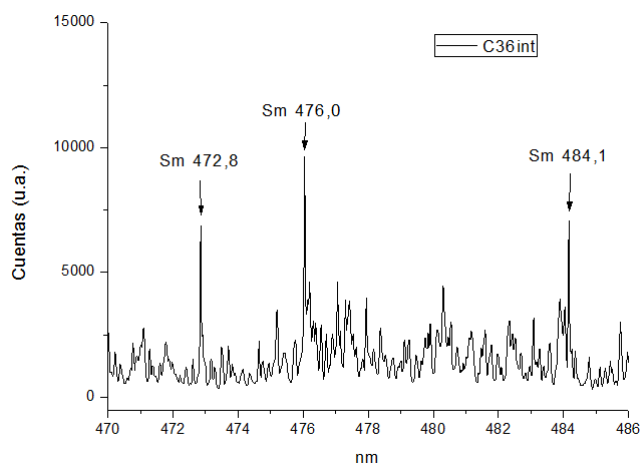
**Muestra C36 parte int. – Lantano**



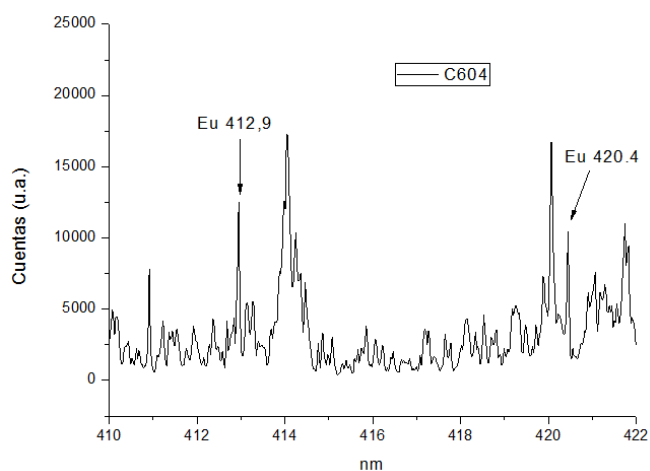
**Muestra C36 parte int. – Neodimio**



**Muestra C36 parte int. – Samario**



**Muestra C3604 – Europio**



**Muestra C3604 – Neodimio**

